

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Reacciones de expansión homoalílica de anillo

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Herrera Fernández

DIRECTOR:

Antonio García Martínez

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322345411

T1

547

HER

REACCIONES DE EXPANSION HOMOALILICA DE ANILLO

MEMORIA

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

ANTONIO HERRERA FERNANDEZ

Madrid, 1978

Deseo expresar mi más profundo agradeci_ miento al Prof. Dr. D. Antonio García Martínez por su continua dedicación e inestimable ayuda co_ mo director de éste trabajo.

Agradezco asimismo al Prof. Dr. D. Rafael Pérez Alvarez-Ossorio, su ayuda prestada como di_ rector del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se ha llevado a cabo la parte experimental de ésta Memoria.

Quisiera finalmente dar las gracias a to_ das aquellas personas que, de una manera u otra, han contribuido a la realización de éste trabajo.

INDICE

I.- INTRODUCCION	12
I.1.- Reacción del anhídrido trifluormetanosulfónico con compuestos carbonílicos	13
I.2.- Solvolisis de los triflatos de vinilo ..	17
I.3.- Estructura de los iones $C_4H_7^+$	23
I.4.- Expansiones homoalílicas catiónicas de anillo	27
I.5.- Bibliografía	37

II.- PARTE TEORICA

II.1.- Estudio teórico de la reacción de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2, 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 y 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con anhídrido trifluormetanosulfónico	43
II.2.- Resultados obtenidos	61
II.3.- Solvolisis de los triflatos de 1,3-cicloheptadienilo-1, 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1 y 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1	64
II.4.- Reacción de hidrogenación catalítica de una mezcla de los triflatos de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1 y 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1	73
II.5.- Bibliografía	75

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- Preparación de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2	80
---	----

III.2.- Preparación de la 1-metilbicyclo-(4,1, 0)-heptanona-2	88
III.3.- Preparación de la 6-metilbicyclo-(4,1, 0)-heptanona-2	95
III.4.- Preparación del anhidrido trifluormeta nosulfónico	99
III.5.- Preparación de los triflatos de 1,3-ci cloheptadienilo-1 y 1,3-cicloheptadien ilo-2	101
III.6.- Preparación de los triflatos de 2-me til-1,3-cicloheptadienilo-1 y 2-metil- 1,4-cicloheptadienilo-1	104
III.7.- Preparación del triflato de 4-metil-1, 3-cicloheptadienilo-1	106
III.8.- Reacción de hidrogenación catalítica de una mezcla de los triflatos de 2-me til-1,3-cicloheptadienilo-1 y 2-metil- 1,4-cicloheptadienilo-1	108
III.9.- Solvolisis de los triflatos obtenidos	110
III.10.-Bibliografía	115

IV.- PARTE ESPECTROSCOPICA

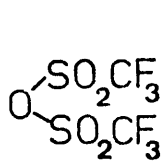
IV.1.- Espectroscopia UV	117
IV.2.- Espectroscopia IR	119
IV.3.- Espectroscopia RMN	140
IV.4.- Espectroscopia EH	164
IV.5.- Bibliografía	189

V.- CONCLUSIONES	193
------------------------	-----

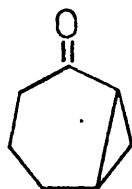
INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION.

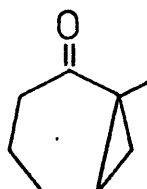
En la presente Memoria se estudia la reacción entre el anhídrido trifluormetanosulfónico (I) con las cetonas biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (norcaranona)(II), 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (1-metilnorcaranona)(III) y 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (6-metilnorcaranona)(IV), con objeto de aportar nuevos datos sobre el mecanismo de la reacción entre I y compuestos carbonílicos. Asimismo se estudia el fenómeno de la expansión homocíclica de anillo en compuestos pertenecientes al sistema del norcarano, especialmente la influencia que posee un grupo metilo en dicha expansión y sobre la naturaleza de los productos formados.



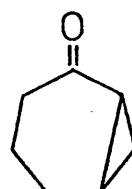
I



II



III

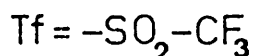
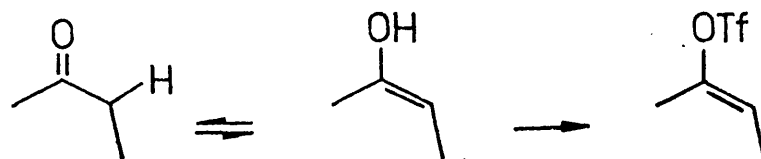


IV

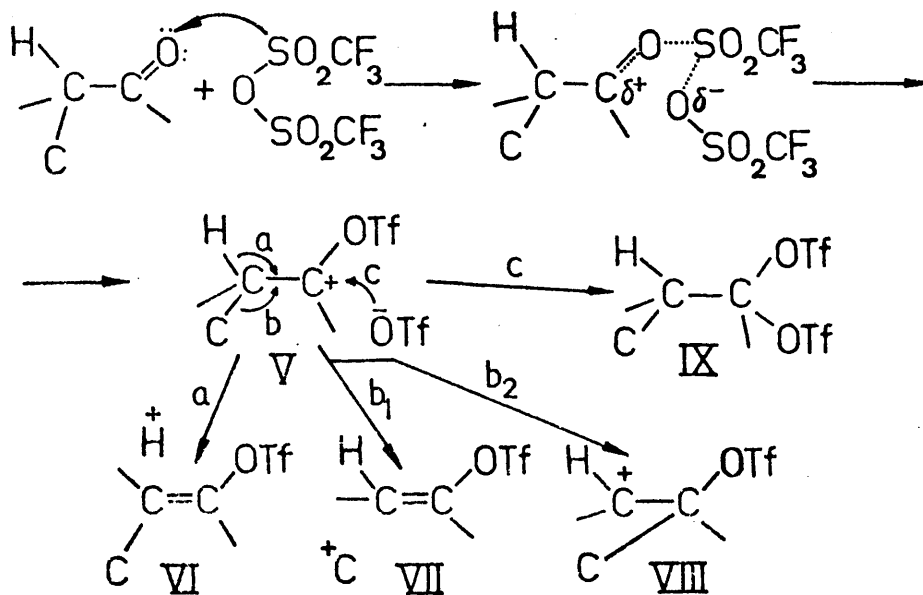
También se estudian las solvolisis y propiedades espectroscópicas, particularmente los espectros de masas, de los trifluormetanosulfonatos (triflatos) de cicloheptadienilo obtenidos en la reacción de las cetonas anteriormente mencionadas.

I.1.- Reacción del anhídrido trifluormetanosulfónico con com- puestos carbonílicos.

La reacción de I con aldehídos y cetonas, de cadena a__
bierta o monocíclicas, que contengan hidrógenos en α , conduce a
los correspondientes triflatos de vinilo (1)(2). Se ha venido su__
poniendo implícitamente que este reacción transcurría únicamente
por ataque a la forma enólica:



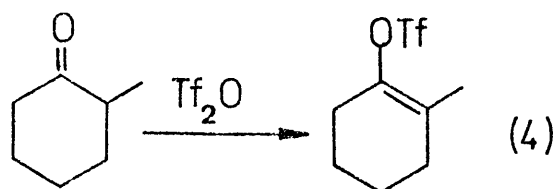
Sin embargo Hanack y García Martínez (3) han demostra__
do que el proceso también se realiza por ataque electrófilo al o__
xígeno carbonílico, con formación intermedia de cationes triflil__
carbenio (V). Los cationes V, dependiendo de su estructura y con__
diciones de reacción, pueden evolucionar de tres formas distin__
tas, que a continuación se estudian.



Esquema 1

a) Por ruptura de un enlace C-H.

La pérdida de un protón del carbono en α con respecto del grupo carbonilo, da lugar a triflatos de tipo vinílico VI:

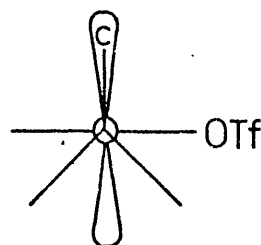


Este proceso predomina en el caso de compuestos acíclicos o en general, cuando no exista un enlace C-C lo suficientemente nucleófilo para atacar al catión triflilcarbenio V (3).

b) Por ruptura de un enlace C-C.

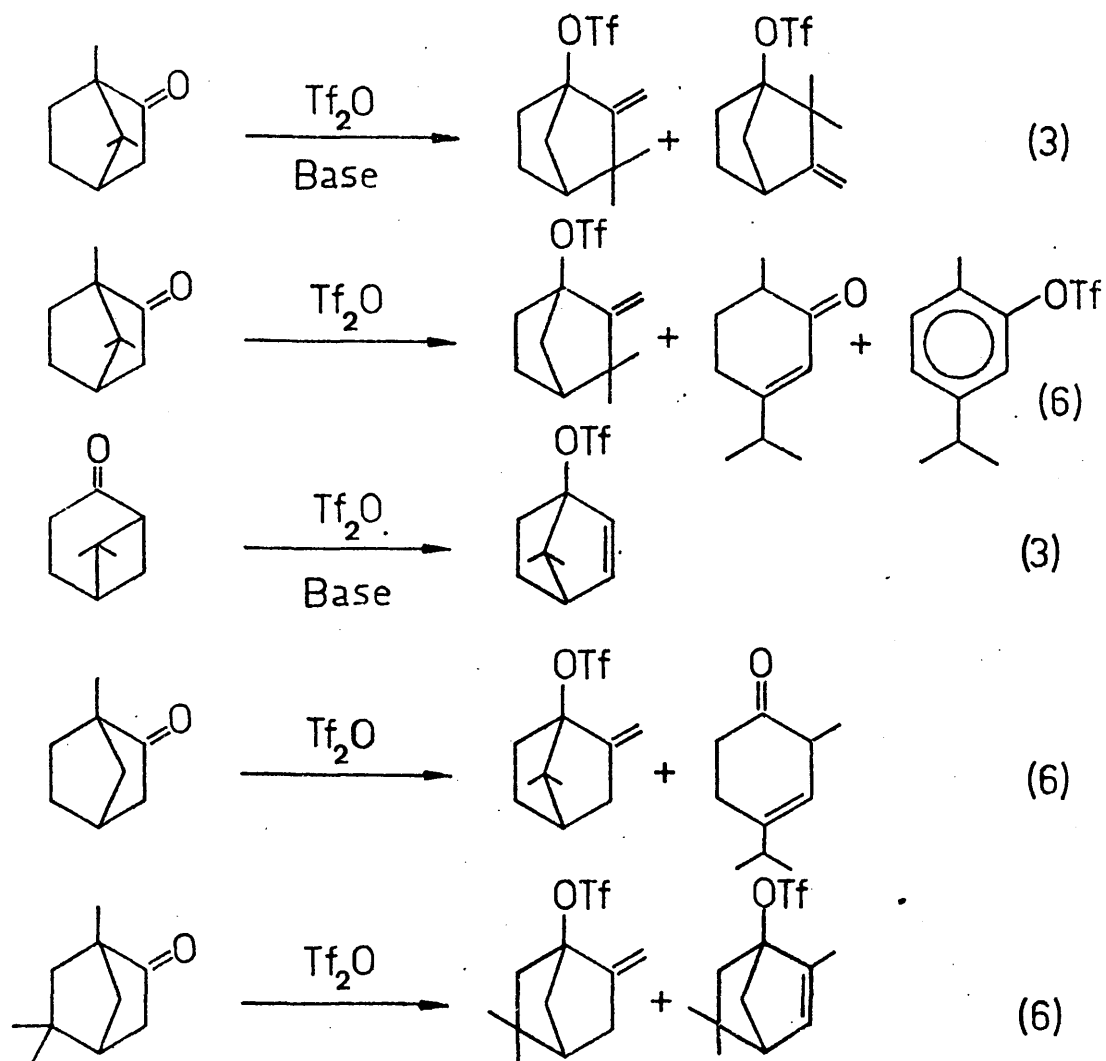
Esta ruptura puede ser de tipo fragmentativo (b_1) (ver esquema 1) o transpositivo (b_2). No se conocen ejemplos de la primera posibilidad. La transposición b_2 es posible cuando el enlace que va a asistir y el orbital p vacío del catión V, están en un mismo plano o bien cuando el ángulo diedro entre ambos, es

-fig.1-



muy pequeño; ésto se debe a que el valor de la integral de solapamiento disminuye al aumentar el coseno del ángulo diedro entre los dos orbitales (fig.1). Aplicando la teoría de las perturbaciones moleculares, puede hacerse un cálculo bastante exacto de

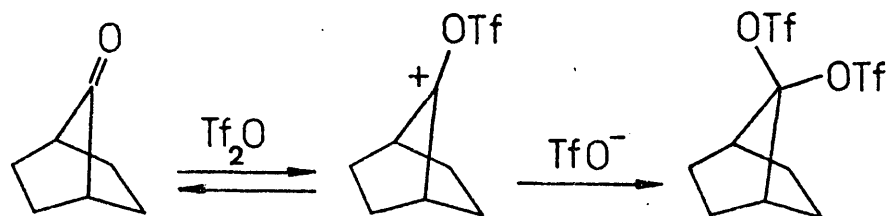
este efecto (5). Además de estos requisitos estereoelectrónicos, es necesario que el proceso transcurra a través de un E.T. de energía relativamente baja, lo cual es de esperar cuando los enlaces C-C forman parte de un ciclo tenso. Las siguientes reacciones constituyen los únicos ejemplos de transposiciones del tipo b_2 , prescindiendo de los descritos en la presente Memoria:



c) Por formación de un bistriflato.

Cuando V no puede estabilizarse por ruptura de un enlace C-H (pérdida de un protón) ni por la de un enlace C-C (con

pérdida posterior de un protón), las únicas posibilidades de reacción consisten en la reversión hacia el producto de partida o la captura del contraión (en éste caso TfO^-), con la formación de un bistriflato: este tipo de reacción se ha podido demostrar recientemente en nuestro laboratorio (7):

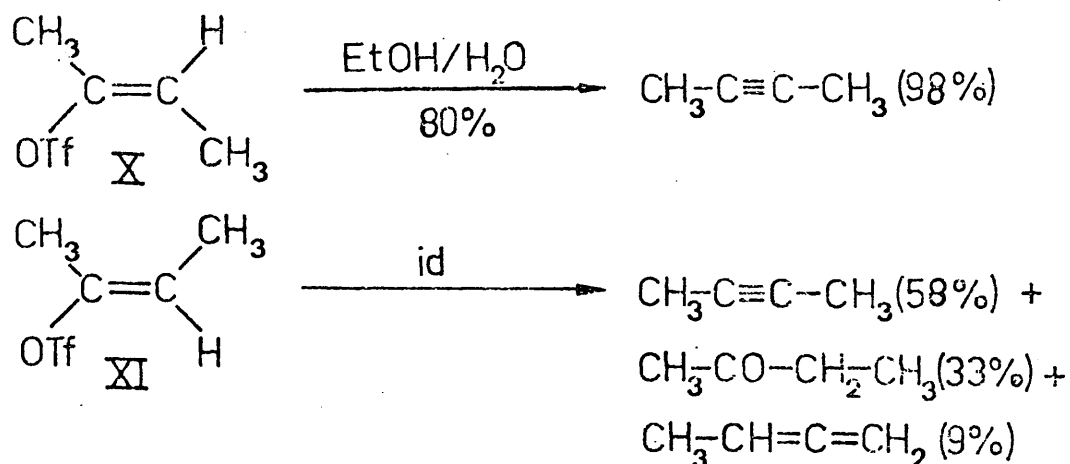


1.2.- Solvólisis de los triflatos de vinilo.

Cuando los triflatos de vinilo se someten a solvolisis pueden experimentar diversos procesos, dependiendo de su estructura y medio de reacción:

a) Eliminación concertada (E_2):

No se ha estudiado sistemáticamente; cabría esperar que se favoreciese con la existencia de átomos de hidrógeno en posición trans y en presencia de bases fuertes. Así, P.J. Stang et al. (8) encuentran que en la solvolisis del triflato de trans-2-butenilo-2 (X), el tanto por ciento de eliminación es superior al encontrado para el isómero cis (XI).

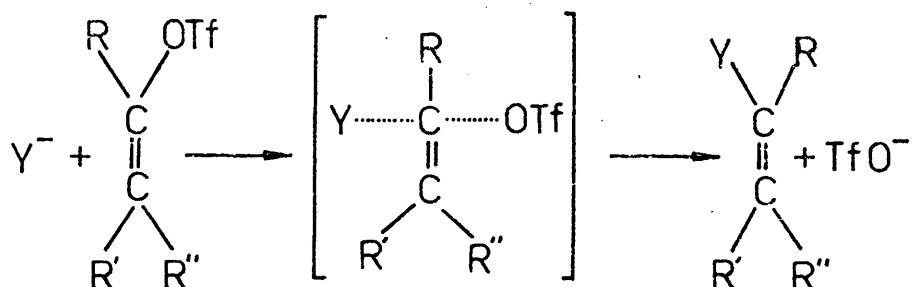


b) Solvolisis con fisión del enlace S-O (equivalente a B_{AC}^2 o A_{AC}^2).

Este proceso se verifica en algunos tosilatos (9) y sulfonatos (10) pero no se ha podido demostrar en el caso de los triflatos de vinilo. Por el contrario, se ha podido observar en el

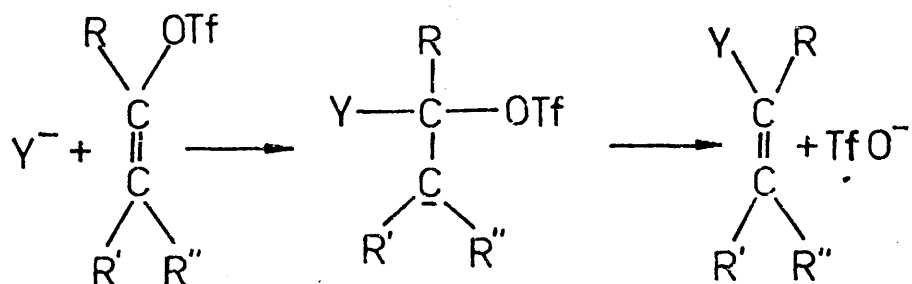
caso de los triflatos de arilo, aunque transcurre a una velocidad extraordinariamente baja, como lo demuestra el hecho de que el triflato de fenilo no se solvolyse en medio acuoso después de 14 días a 150°C (11).

c) Sustitución nucleófila bimolecular (S_N2).



Hasta la fecha no se conocen ejemplos de triflatos de vinilo que sigan este mecanismo.

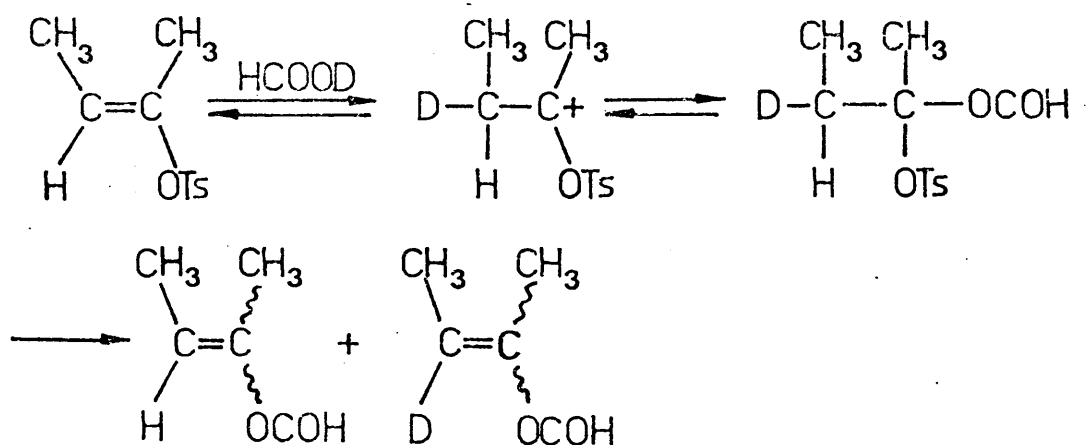
d) Sustitución tipo adición nucleófila-eliminación ($A_{Nu}-E$).



Como en el apartado anterior, tampoco se conocen ejemplos de triflatos de vinilo que, por solvolisis, sigan este mecanismo.

e) Sustitución tipo adición electrófila-eliminación (A_E-E).

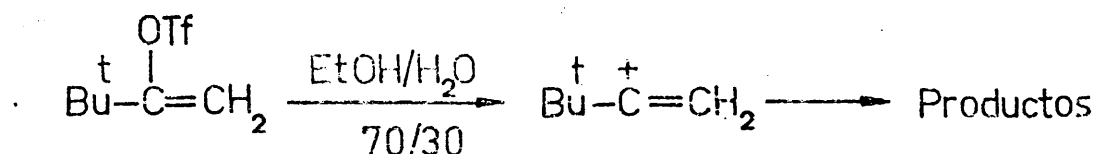
Este proceso no se verifica en medios neutros y alcalinos; tampoco se observa en las acetólisis (2)(9), aunque sí tiene lugar con alguna extensión en la formólisis de tosilatos de vinilo, como se pudo demostrar al detectarse incorporación de deuterio en los productos de solvolisis empleando ácido fórmico o-deuterado (12):



En condiciones análogas, los triflatos de vinilo solvolyzan sin deuteración apreciable.

f) Solvolisis con formación de cationes vinilo (S_N1).

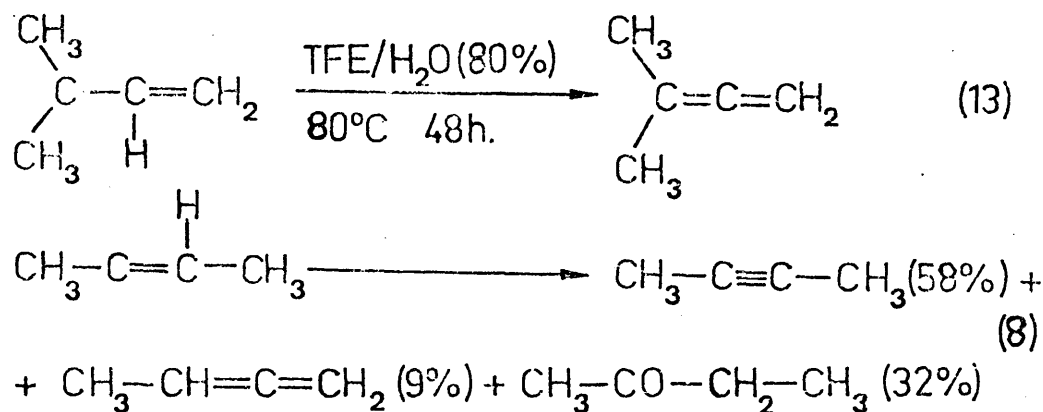
Este es el mecanismo solvolítico usual (1) de los triflatos de vinilo. La primera prueba experimental de la generación solvolítica de cationes vinilo se obtuvo al estudiar la solvolisis del triflato de 1-terc-butilvinilo (2):



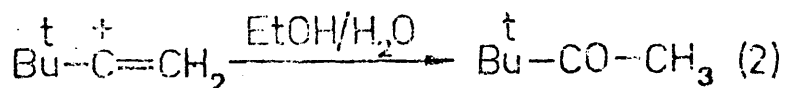
Como se verá a continuación, dependiendo del medio solvolítico y de la estructura del catión, éste puede evolucionar de distintas formas.

Reactividad de los cationes vinilo generados solvolíticamente.

- 1) Eliminación: Es la reacción más importante los cationes vinilo acíclicos, siempre que presenten H en α . La naturaleza de los productos depende de la estructura del catión precursor, como se puede apreciar en los casos siguientes:

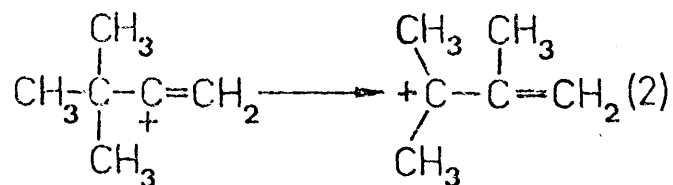


- 2) Ataque nucleófilo del medio: Acompaña en mayor o menor extensión a todos los demás procesos que pueden experimentar estos cationes.

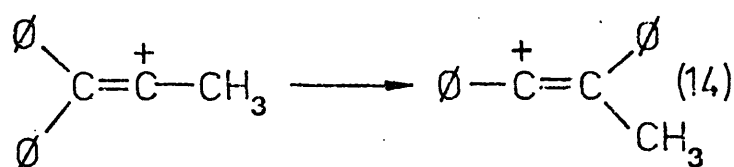


3) Transposiciones: Se han observado transposiciones de muy diversos tipos:

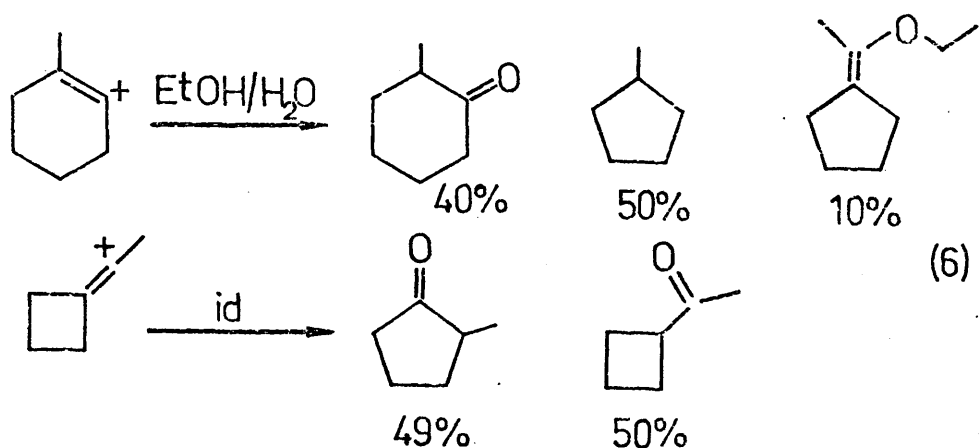
3.1.- Tipo pinacólico:



3.2.- A través del doble enlace:

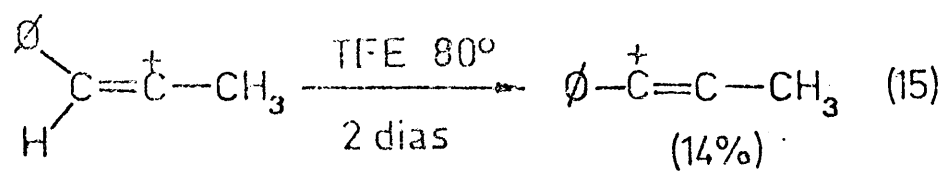


3.3.- Expansiones y contracciones de anillo:



3.4.- Transposiciones de Wagner-Meerwein: Ejemplos de este tipo de reacciones pueden encontrarse en la pag.15.

4) Migraciones de hidruro: Este desplazamiento se observa cuando trae consigo la formación de un carbocatión más estable que el primitivo.



I.3.- Estructura de los iones $C_4H_7^+$.

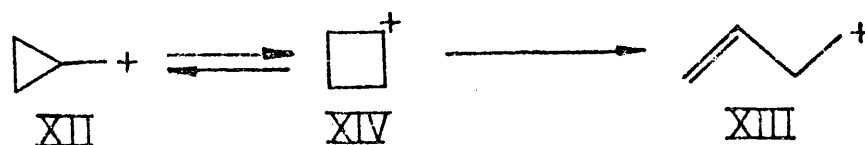
El estudio de la expansión homoalílica de anillo desde el punto de vista mecanístico, exige un conocimiento detallado de la estructura de los carbocationes intermedios. Es necesario advertir que actualmente, no se dispone de descripciones cuantitativas completas de tales cationes, aun en sistemas tan sencillos como el del norcarano. No obstante, sus propiedades se pueden deducir, aunque sea de una manera cualitativa, por comparación con las de iones más sencillos, tales como los $C_4H_7^+$ del mismo tipo que los que nos interesan, a saber, ciclopropilcarbinilo (XII) y homoalilo (XIII).



Ambos iones han sido estudiados por diversos autores, empleando muy distintos métodos de cálculo y observación. La mayor parte de los investigadores que se han ocupado del tema, consideran que las fórmulas clásicas XII y XIII, no describen satisfactoriamente la estructura de tales carbocationes, admitiendo un mayor o menor grado de deslocalización de carga por interacción de ésta con el anillo o bien con el doble enlace próximos, lo que se denomina estabilización no clásica (16). De acuerdo con el tipo y grado de deslocalización, resultan distintas estructuras espaciales; a continuación pasaremos revista a las más importantes.

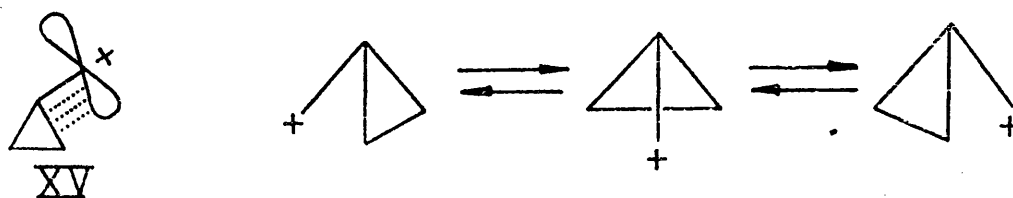
Brown (17) estima que el grado de deslocalización es

mínimo, representando a XII y XIII con estructuras clásicas. Por otro lado, según este autor, las propiedades físicas y químicas de tales carbocationes pueden explicarse admitiendo el siguiente equilibrio entre los iones $C_4H_7^+$:



El equilibrio entre XII y XIV se establece rápida y reversiblemente, mientras que la velocidad de conversión a XIII es lenta y esencialmente irreversible.

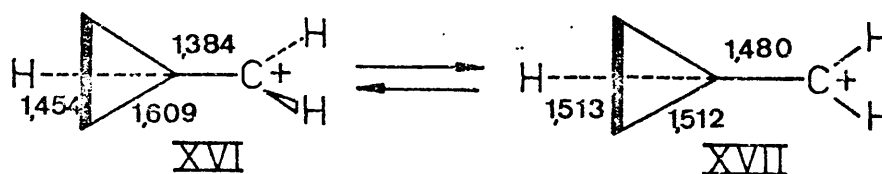
Roberts (18) propone para el catión ciclopropilcarbini lo XII, la estructura de catión biciclobutonio, el cual se presenta como una mezcla en rápido equilibrio de seis cationes - deslocalizados del tipo XV, representados esquemáticamente a continuación, donde cada estructura equivale a dos de tipo XIV. Se



postula además, la existencia de una pequeña concentración de catión ciclobutilo XIV (en conformación no plana) como intermedio en las isomerizaciones de unos cationes en otros.

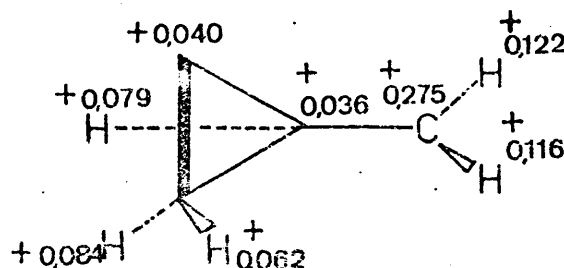
La diferencia más importante entre el catión biciclobutonio y el denominado homoalílico asimétrico (ver posteriormente) consiste en que XV presenta una cierta carga positiva en el C_2 .

No obstante, como demuestran estudios solvolíticos de Richey (19) Brown (20), de ^1H y ^{13}C -RMN por Olah (21) y cálculos recientes "ab initio" (STO-3G) efectuados por Hehre (22), la estructura más estable del catión ciclopropilmetilo es del tipo bisectada (XVI), en la que el orbital p vacío solapa con dos orbitales del ciclopropano; este solapamiento provoca considerables variaciones en la geometría (ver las distancias de enlace indicadas en cada conformación).



La barrera energética entre ambas conformaciones varía considerablemente con el tipo de cálculo efectuado; el valor más fiable parece ser el de 26 Kcal/mol, encontrado por Hehre (22). La sustitución en el carbono 1 provoca una disminución de la altura de esta barrera, pasando a ser de 16,6 Kcal/mol.

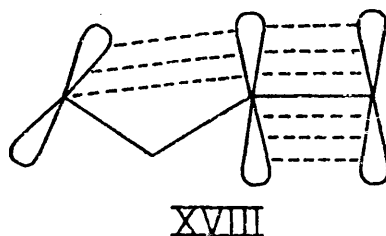
Según Wiberg (23), la aplicación del método CNDO conduce a la siguiente distribución de cargas para la conformación bisectada del catión ciclopropilcarbinilo :



Todos estos valores relativos a barreras energéticas y distribuciones de cargas se obtienen, como es usual en los cálculos

Los mecanocuánticos, sin tener en cuenta el fenómeno de la solvación, la cual actuará acentuando el carácter clásico, es decir disminuyendo la barrera energética (24).

Winstein (25), denomina catión homoalílico asimétrico XVIII al catión no clásico resultante de la estabilización de la carga positiva de XIII por solapamiento con el orbital p del carbono 3.



Mediante cálculos "ab initio" (LCAO) (26), Winstein (25) evalúa en 6-7 Kcal/mol la energía de estabilización de XVIII con respecto a la fórmula tipo Lewis XIII. Desde el punto de vista de la teoría de la resonancia, el catión homoalílico asimétrico podría considerarse como un híbrido entre las estructuras:

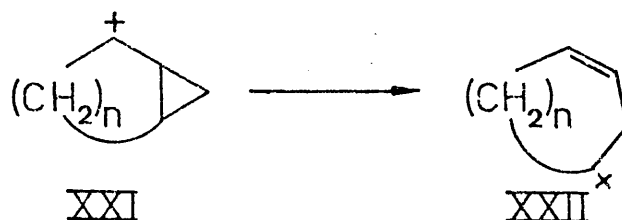


Debajo de cada estructura se indican sus porcentajes de participación, calculados también por Roberts.

Resulta de gran interés una serie de cálculos LCAO emprendidos por Roberts y col. (27), realizados con objeto de comparar las estabilidades de XV y XVIII; llegan a la conclusión de que el catión biciclobutonio es del orden de 4 veces más estable que el homoalílico de Winstein.

1.4.- Expansiones homoalílicas catiónicas de anillo.

Denominaremos así a las reacciones de transposición que, al menos formalmente, responden al siguiente esquema general :

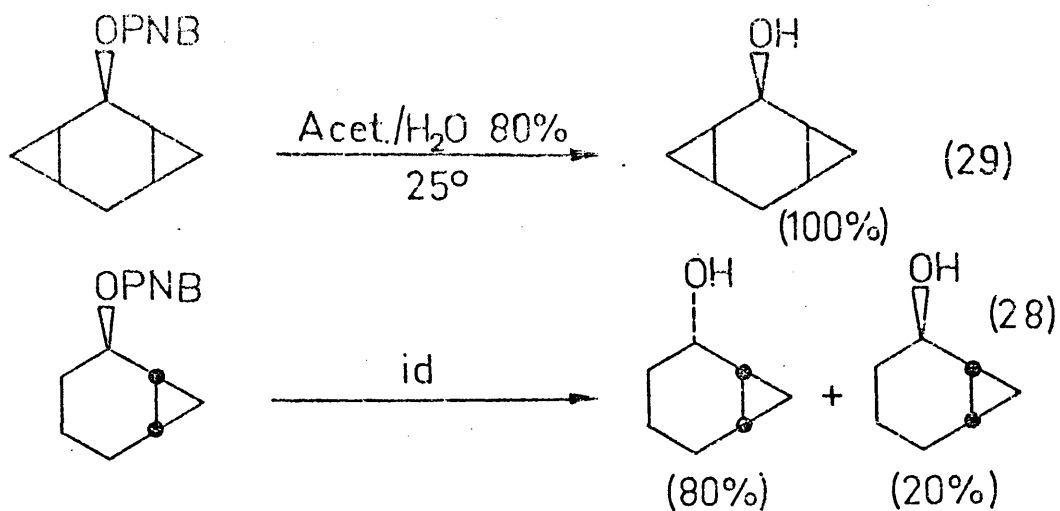


Es de esperar que ésta reacción transcurra con rendimientos relativamente bajos debido a la mayor estabilidad de los cationes ciclopropilcarbinilo (XXI) respecto a la de los cationes homoalílicos (XXII), como anteriormente se ha estudiado (ver I.3.-). Sin embargo, parece lógico que la tendencia a la transposición aumente al disminuir n , ya que ésta implicaría una disminución en la tensión de anillo.

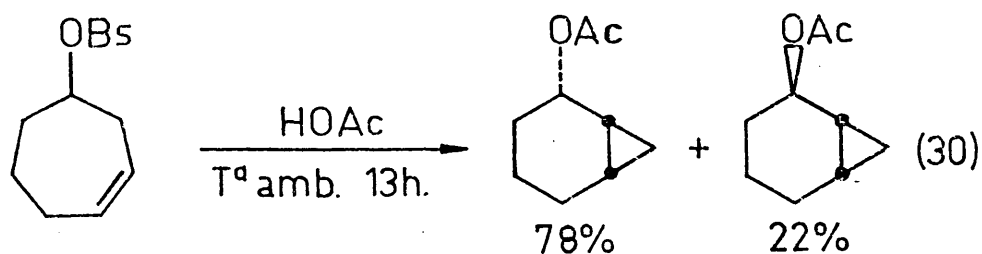
Según la manera de generar el carbocatión precursor, las expansiones homoalílicas de anillo se pueden clasificar en a) solvolíticas, b) de adición electrófila a olefinas y c) de adición electrófila a grupos carbonilo.

a.- Solvolíticas.

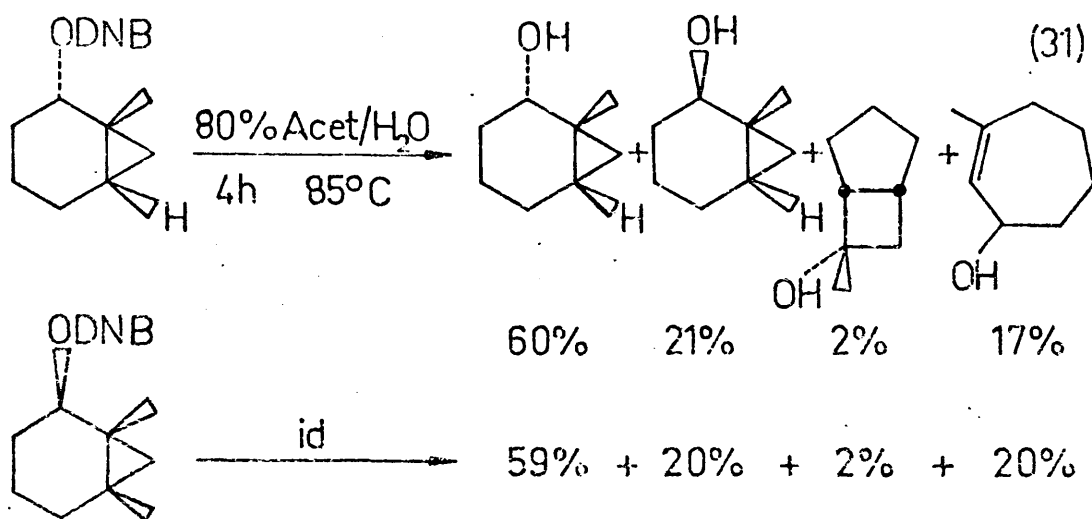
La escasa tendencia a la expansión de anillo, inherente a la diferencia de estabilidad entre los carbocationes intermedios, se pone de manifiesto en la solvolisis de derivados bicíclicos de ciclopropilcarbinilo. Así, en los siguientes ejemplos, debidos a Friedrich (28) y Winstein (29) respectivamente, podemos comprobar este punto :



Inclusive, la solvolisis del brosilato de ciclohepteni-
lo-3, tiene lugar con formación de productos derivados del cie-
rrre homocéflico del anillo, como demuestran Cope y col. (30) :



Wiberg y col. (31) han comprobado que la sustitución
alquílica provoca un aumento de la velocidad del proceso solvolí-
co, hecho que va unido a un aumento del porcentaje de productos
de expansión de anillo:

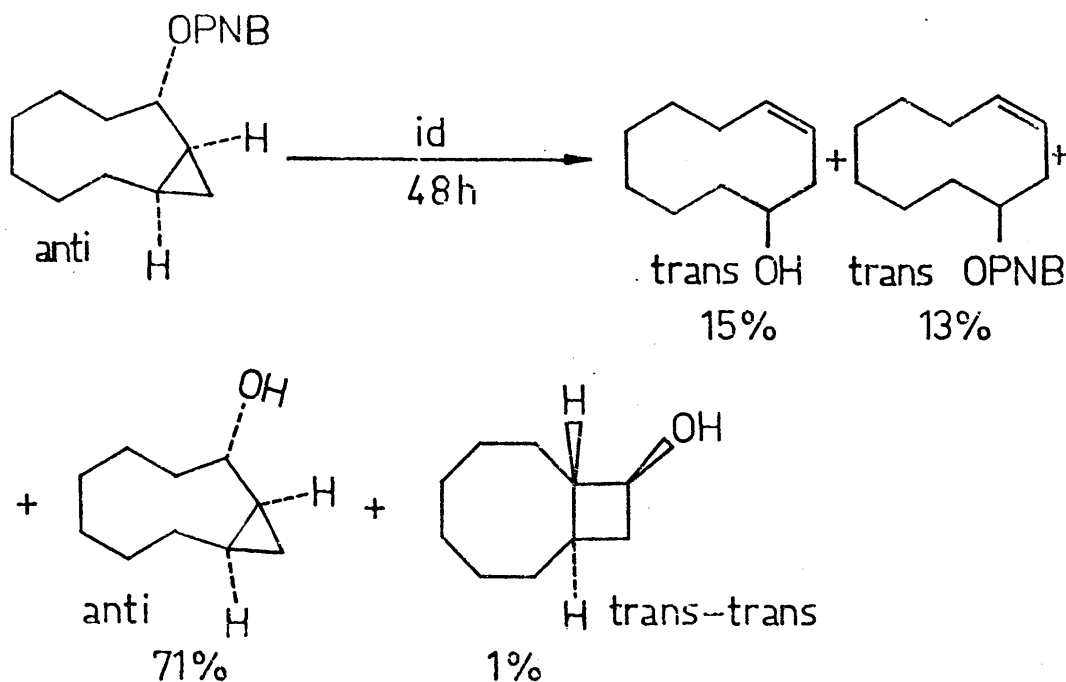
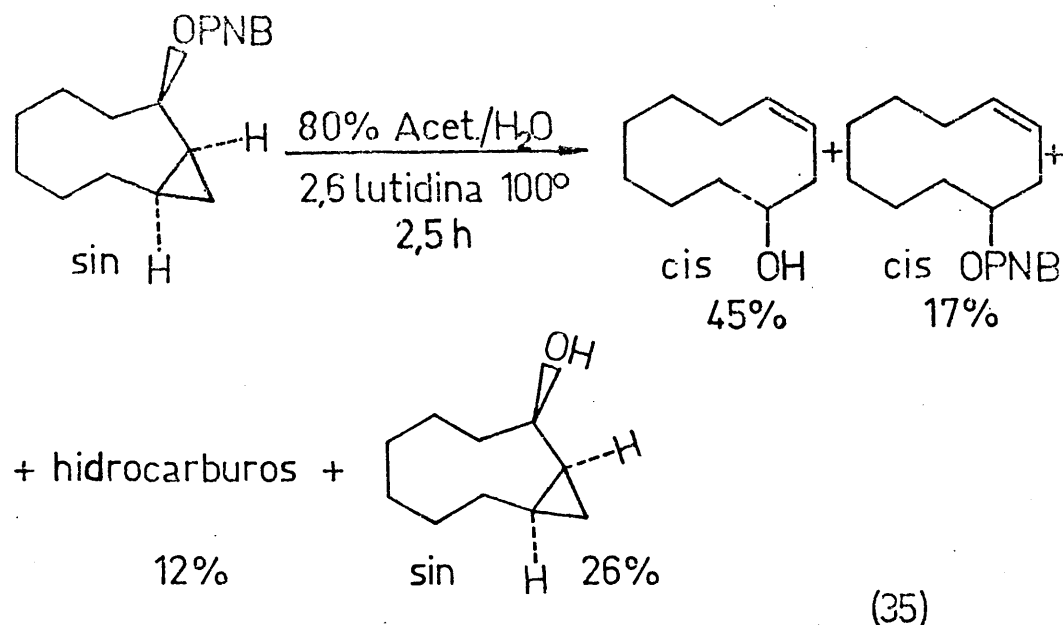


Wiberg y col. explican esta aceleración en términos de que la sustitución alquílica provoca una estabilización de carga, que redundaría en un aumento de la velocidad del proceso solvolítico. Los autores explican la formación de todos los productos de solvolisis a través de la formación exclusiva de cationes ciclopropilmetilo como intermedios.

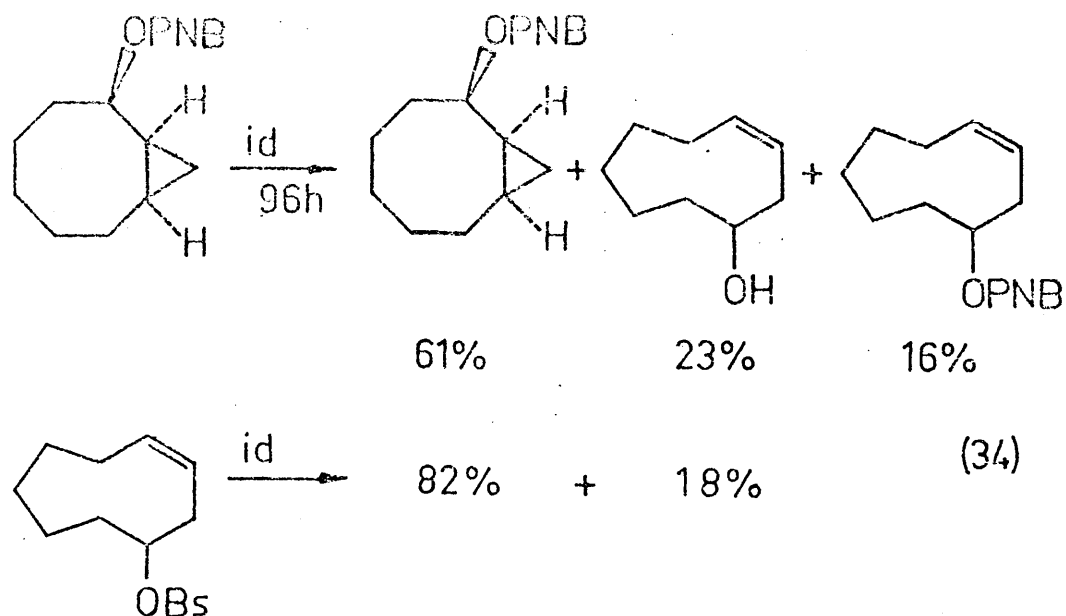
En la solvolisis de estos compuestos bicíclicos, el isómero endo reacciona a mayor velocidad que el isómero exo. Cope y col. (32) explican este hecho como debido a factores estereoelectrónicos, ya que en los endo, el orbital p vacío del catión formado está en una disposición más favorable para aceptar la densidad electrónica del anillo ciclopropánico. Estos mismos autores (30)(32), basándose en estudios solvolíticos en los sistemas del biciclo-(4,1,0)-heptano y biciclo-(5,1,0)-octano, indican que la formación de productos de solvolisis (no transpuestos) endo, está favorecida con respecto a la de los exo, ya que aquellos son más estables termodinámicamente debido a factores de tipo conformacional. El examen de los modelos moleculares muestra que el isómero endo está menos impedido que el exo, ya que en aquel el sustituyente en posición 2 se encuentra unido a un enlace axial. Sin embargo, reconocen los autores, que debido a que la molécula no es rígida, es posible que ambos isómeros adopten otras conformaciones.

Los estudios solvolíticos efectuados por Winstein y col (33)(34)(35) en derivados del biciclo-(6,1,0)-nonano y biciclo-(7,1,0)-decano, muestran que la solvolisis de estos derivados transcurre con retención de la configuración en el C en α con respecto

del anillo ciclopropanico, a diferencia de lo que sucedía en de...
 rivados del biciclo-(4,1,0)-heptano; también resulta estereoespe...
 cífica la apertura homoalílica del anillo con creación de un do...
 ble enlace, ya que la solvolisis del isómero sin (endo) da lugar

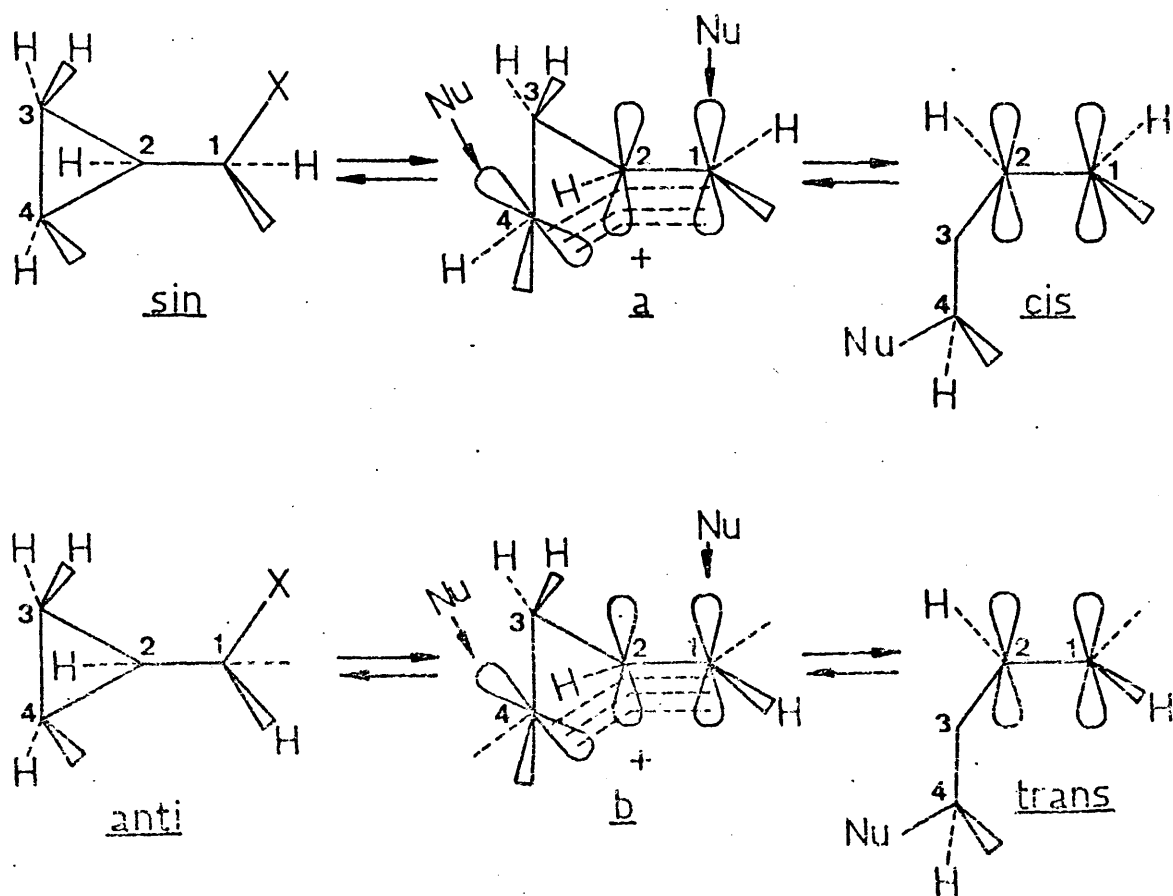


a cis olefinas, mientras que la del anti (exo) conduce a olefi...
 nas trans. Este curso estereoespecífico se mantiene también para
 la reacción de contracción homoalílica de anillo:



Estos resultados han llevado a los autores a proponer un intermedio común para los procesos de contracción y expansión de anillo. Según ellos, la reacción transcurre por asistencia an químera del enlace $\text{C}_2\text{-C}_4$ del anillo ciclopropánico, con forma_____ción de un catión homoalílico asimétrico (ver pag. 26) :

fig.2



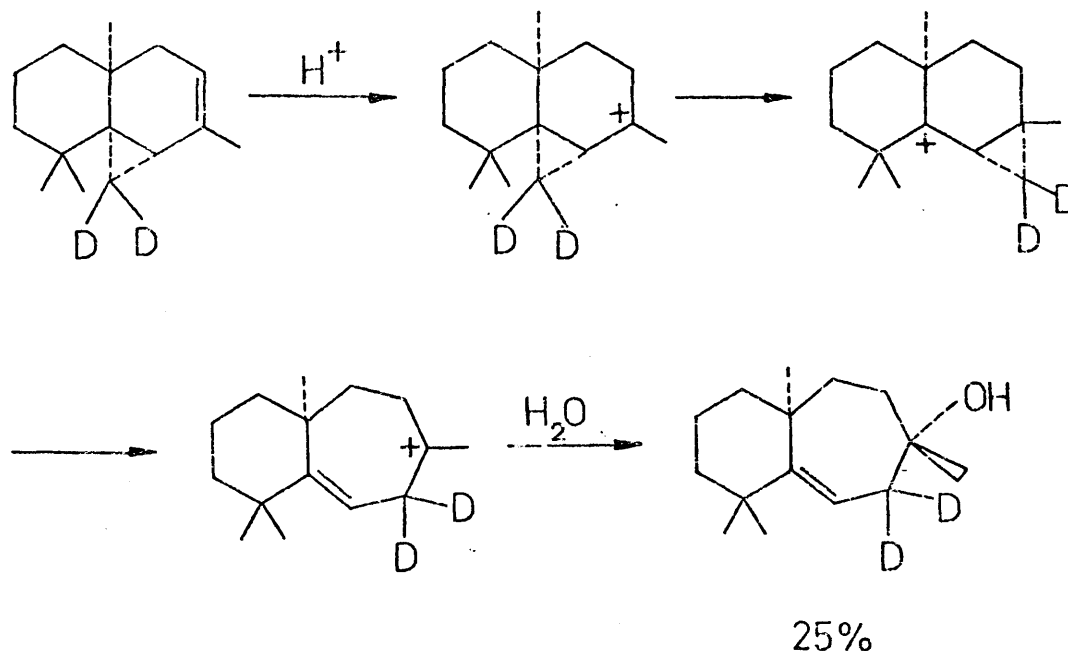
La formación del intermedio homoalílico impide el giro alrededor del enlace C_1-C_2 con lo que se mantiene el control esterequímico de la reacción, ya que el ataque nucleófilo a los cationes a y b sólo puede tener lugar en los puntos señalados en la figura 2.

En lo que respecta a la naturaleza de los productos de solvolisis, se pueden obtener productos de expansión o bien productos que conservan el esqueleto de partida, según que el ataque nucleófilo se efectúe a las posiciones 4 o 1 de a y b. Winstein y col. (33) explican la dificultad de expansión de anillo, admitiendo que el ataque a la posición 1 del catión homoalílico asimétrico (ver fig. 2), que conduciría a productos no transpuestos, resulta cinéticamente favorecida, mientras que los productos de control termodinámico, con expansión de anillo, resultarían del ataque a la posición 4.

La formación predominante de productos no transpuestos SIN, así como la inversión de configuración del carbono 4, en el caso de los productos de expansión, resulta del ataque preferente del nucleófilo a los lóbulos opuestos a los involucrados en el solapamiento homoalílico. A nuestro modo de ver, esta explicación resulta mucho más convincente que la propuesta por Cope y col. (ver pag. 29).

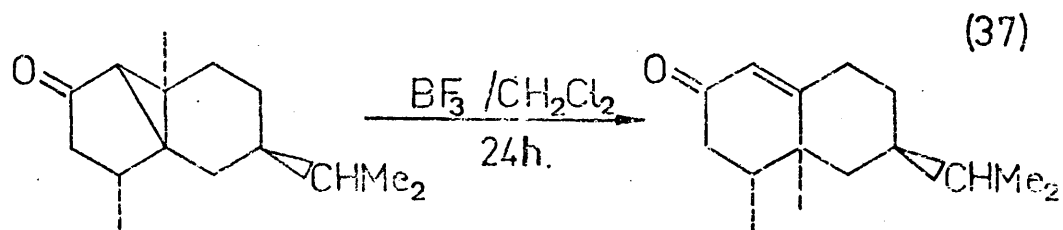
b.- Adición electrófila a olefinas.

Los cationes formados por protonación de olefinas, experimentan expansión homoalílica de anillo, como lo demuestra el tratamiento en medio ácido del tujoterpreno convenientemente deuterado (36) :

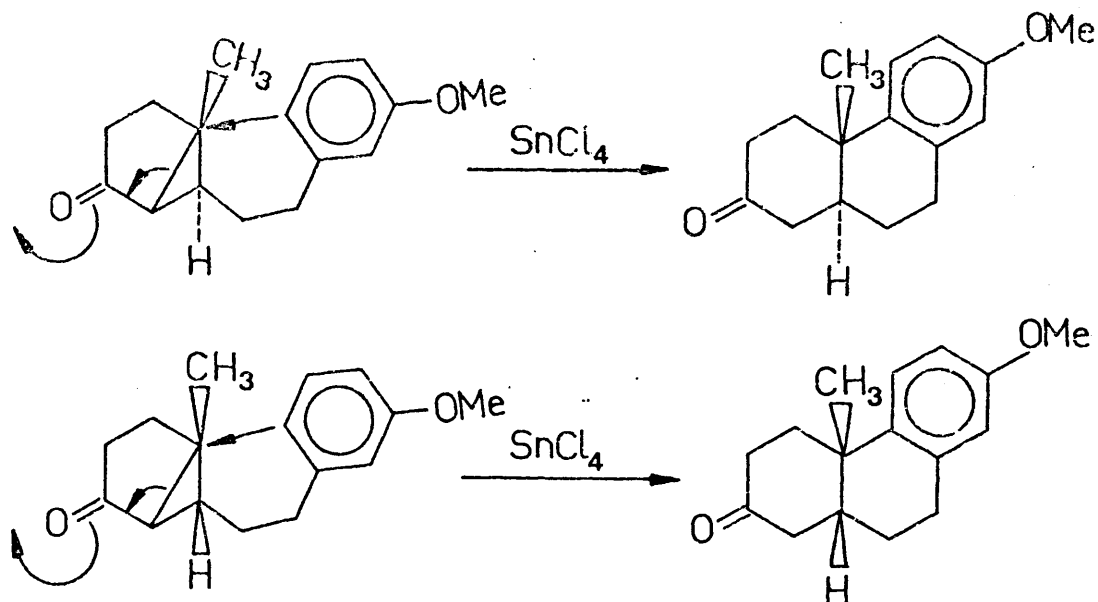


c.- Ataque electrófilo a grupos carbonilo :

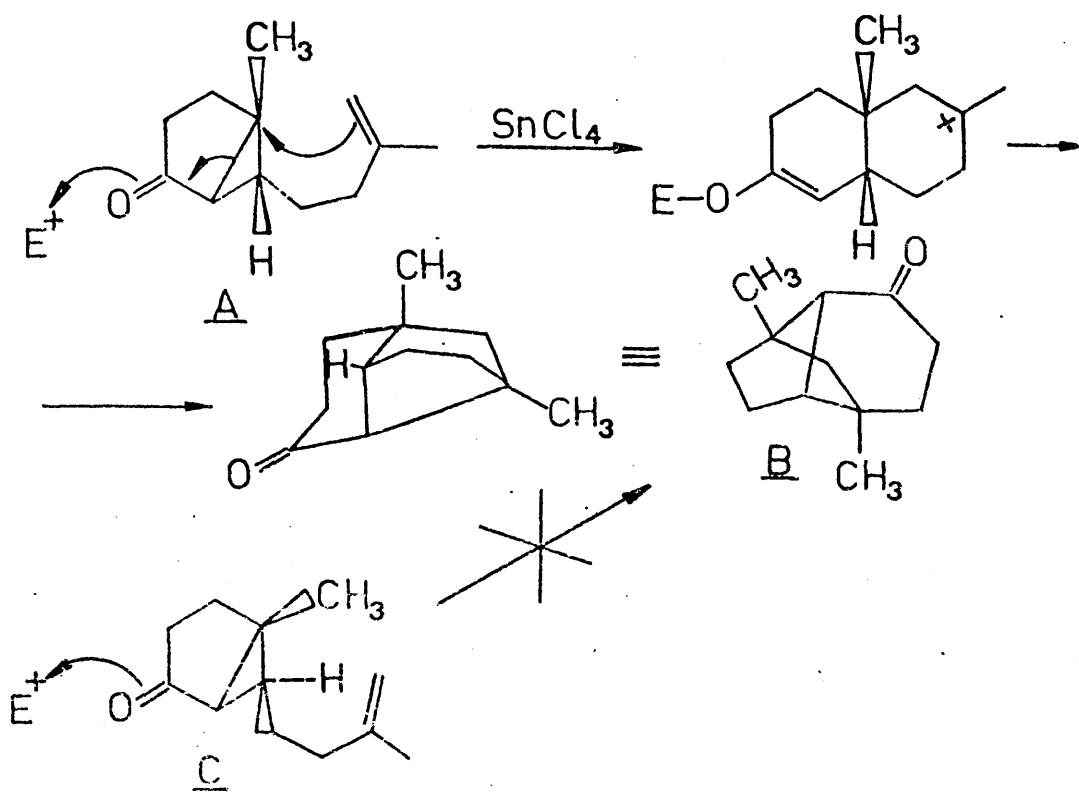
Empleando BF_3 como reactivo electrófilo, Caine y Graham (37) consiguieron, por primera vez, transformar un derivado del 10-epicudesmano en otro, derivado del nootcatano :



Stork y Gregson (38) han propuesto un curso sincrónico para la reacción de ampliación homoolílica de anillo, basándose en la conservación de la geometría por parte de cetonas derivadas del biciclo-(3,1,0)-hexano :

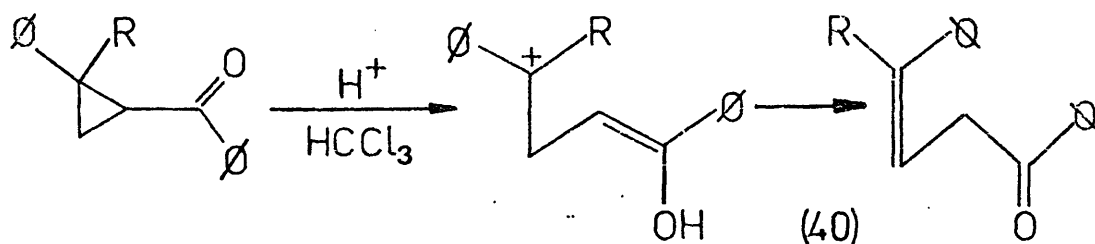


Otro ejemplo interesante, debido a Stork y Grisco (39) es el siguiente :



Stork y Grisco demuestran que un doble enlace puede participar concertadamente en la ciclación; ya que ésta tiene lugar exclusivamente con el isómero endo A.

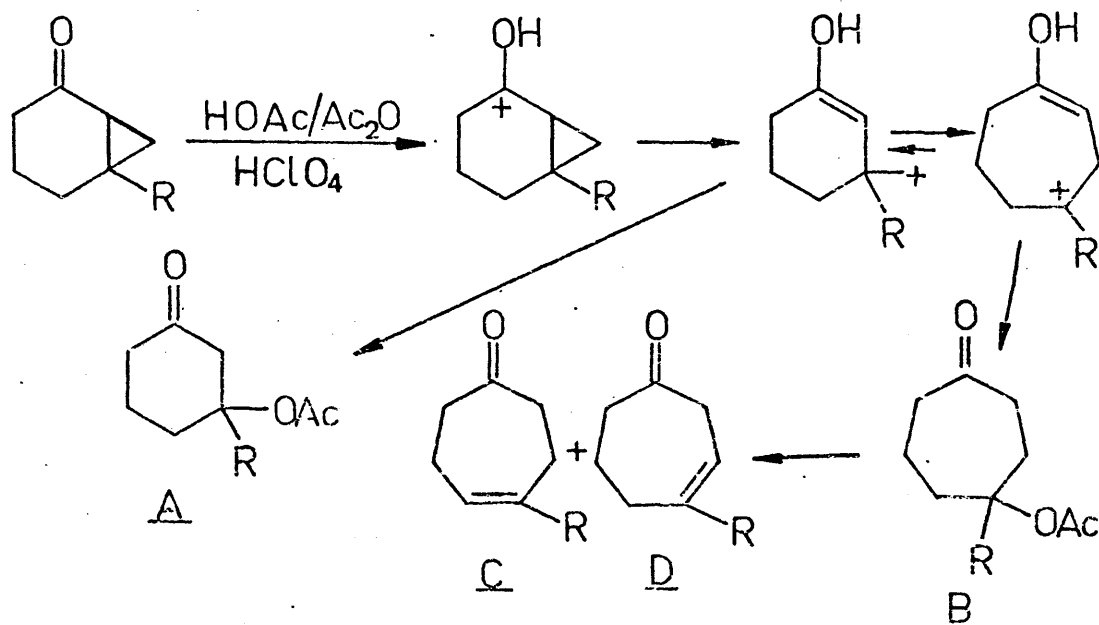
En el caso de compuestos monocíclicos, el tratamiento con ácidos conduce a la apertura del anillo ciclopropánico:



Dauben y col. (41) estudian la expansión homoalílica en el caso de cetonas derivadas del norcorano, obteniéndose los resultados que se indican en la siguiente tabla :

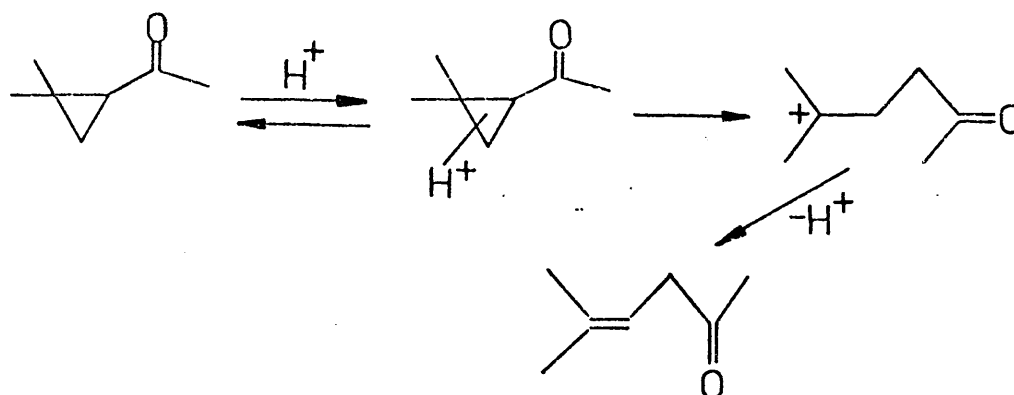
Comp.	Ta(°C)	t(h)	Prod.partida	Prod.final (A+B)	B/A
R = H	72	2	0	80	4/6
R = CH ₃	70	0,5	0	96 ^{a)}	8,5/1,5

a) En lugar de B, se formaron los productos de eliminación C y D en una proporción de 1:1.



Es de destacar la ruptura anómala del anillo ciclopropánico que conduce a A, la cual no tiene paralelo en los procesos solvolíticos.

Aunque los autores explican la última reacción vía protonación del grupo carbonilo, a nuestra manera de ver también podría explicarse por protonación del anillo ciclopropánico :



Si bien se han registrado espectros RMN y UV (42) de cationes hidroxiciclopropilmetilo por o-protonación de los correspondientes compuestos carbonílicos, aquellos parecen ser tan estables que el proceso de apertura podría estar precedido de la protonación del anillo ciclopropánico.

I.5.- Bibliografía.

- (1) Subramanian L.R. y Hanack M.
J.Chem.Educ., 52, 80 (1975).
- (2) García Martínez A., Hanack M., Summerville R.H., Schleyer
P.v.R. y Stang P.J.
Angew.Chem., 82, 323 (1970).
- (3) García Martínez A., Gómez Marín M., Hanack M. y Pérez-Osso
rio R.
Tetrahedron Lett., 9 (1977).
- (4) Hanack M. Schleyer P.v.R. y García Martínez A.
An.Quim., 70, 941 (1970).
- (5) P.M.O.- Dewar M.J.S. y Dougherty R.C.
"The PMO Theory of Organic Chemistry", Plenum Press, New
York, (1975).
- (6) Kraus W. y Zartner G.
Tetrahedron Lett., 13 (1977).
- (7) García Martínez A. y Espada Ríos I.
Tesis doctoral de Espada Ríos I., Resultados aún no publi
cados.
- (8) Stang P.J. y Summerville R.H.
J.Am.Chem.Soc., 91, 4600 (1969).
- (9) Banton C.A. y Fri Y.F.
J.Chem.Soc., 1872 (1951).

- (10) Oae S., Fukumoto T. y Kunitani R.
Bull.Soc.Chem.Jap., 36, 343 (1963).
- (11) Subramanian L.R., Hanack M., Chang L.V.K., Imhoff M.A.,
Schleyer P.v.R., Effenberger F., Kurtz W., Stang P.J. y
Dueber T.E.
J.Org.Chem., 41, 4099 (1976).
- (12) Rapraort Z., Bassler T. y Hanack M.
J.Am.Chem.Soc., 92, 4985 (1970).
- (13) Jäckel K.P. y Hanack M.
Tetrahedron Lett., 4295 (1975).
- (14) Imhoff M.A., Summerville R.H., Schleyer P.v.R., García Mar
tínez A., Hanack M., Dueber T.E. y Stang P.J.
J.Am.Chem.Soc., 92, 3902 (1970).
- (15) Jäckel K.P. y Hanack M.
Chem. Ber., 110, 199 (1977).
- (16) Winstein S.
Quant.Rev., 23, 1411 (1969).
- (17) Brown H.C.
"The Nonclassical Ion Problem", Plenum Press, New York (1977).
- (18) Roberts J.D. et al.
J.Am.Chem.Soc., 81, 4590 (1959).
- (19) Richey H.G. y Buckley N.C.
J.Am.Chem.Soc., 85, 3057 (1963).

- (20) Brown H.C. y Peters E.N.
J. Am. Chem. Soc., 97, 1927 (1975).
- (21) Olah G.A. et al.
J. Am. Chem. Soc., 94, 146 (1972).
- (22) Mehre W.J.
Accounts Chem. Res., 8, 369 (1975).
- (23) Wiberg K.B.
Tetrahedron 24, 1083 (1968).
- (24) Radom L., Poppinger D. y Haddon R.C.
"Molecular Orbital Theory of Carbocations", Carbonium ions
(Vol V), Wiley, New York (1976).
- (25) Winstein S. y Kosower E.M.
J. Am. Chem. Soc., 81, 4399 (1959).
- (26) Simonetta M. y Winstein S.
J. Am. Chem. Soc., 76, 18 (1954).
- (27) Howden M.E.H. y Roberts J.D.
Tetrahedron, 19, Suppl.2, 423 (1963).
- (28) Friedrich E.C. y Saleh M.A.
Tetrahedron Lett., 1373 (1971).
- (29) Birladeanu L., Hanafurer T., Johnson B. y Winstein S.
J. Am. Chem. Soc., 88, 2316 (1966).
- (30) Cope A.C., Park C.H. y Scheiner P.
J. Am. Chem. Soc., 84, 4063 (1962).

- (31) Wiberg K.B. y Wang-fang Chen.
J.Am.Chem.Soc., 96, 3900 (1974).
- (32) Cope A.C., Moon S. y Peterson P.E.
J.Am.Chem.Soc., 84, 1935 (1962).
- (33) Gâsić M., Whalen D., Johnson B. y Winstein S.
J.Am.Chem.Soc., 89, 6382 (1967).
- (34) Poulter C.D., Friedrich E.C. y Winstein S.
J.Am.Chem.Soc., 92, 4275 (1970).
- (35) Poulter C.D. y Winstein S.
J.Am.Chem.Soc., 92, 4282 (1970).
- (36) Dauben W.G. y Friedrich L.E.
Tetrahedron Lett., 2675 (1964).
- (37) Caine D. y Graham S.L.
Tetrahedron Lett., 29, 2521 (1976).
- (38) Stork G. y Gregson M.
J.Am.Chem.Soc., 91, 2373 (1969).
- (39) Stork G. y Grisco P.A.
J.Am.Chem.Soc., 91, 2407 (1969).
- (40) Walborsky N.M. y Plonsker L.
J.Am.Chem.Soc., 83, 2138 (1961).
- (41) Dauben W.G., Schutte L., Wolf R.E. y Deviny E.J.
J.Org.Chem., 34, 2512 (1969).

(42) Richey H.G.

"Carbonium ions". Capítulo 25. Edit. Olah G.A. y Schleyer
P.v.R. Wiley-Interscience. New York 1968.

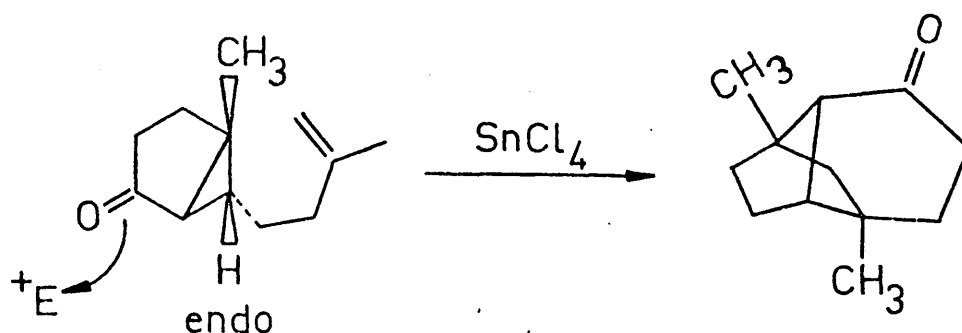
PARTE TEORICA

II.1.- Estudio teórico de la reacción entre la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (I), 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (II) y 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (III) con anhídrido trifluormetanosulfónico.

Para conocer el mecanismo de estos procesos de ataque electrófilo y poder explicar los productos que de ellos se obtienen, hemos de dar respuesta a las siguientes cuestiones :

II.1.1.- Sincronicidad o no de la reacción :

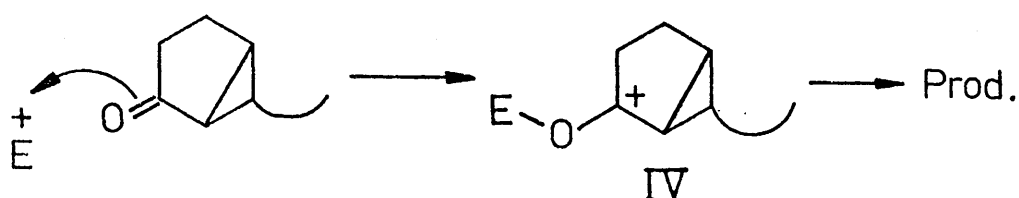
En la actualidad existen discrepancias sobre la naturaleza concertada o por pasos de la expansión homoalílica de anillo. Así, Stork y col. (1)(2), basándose en la conservación de la geometría por parte de cetonas derivadas del biciclo-(3,1,0)-hexano (ver Introducción pag. 34), proponen un curso sincrónico para esta reacción.



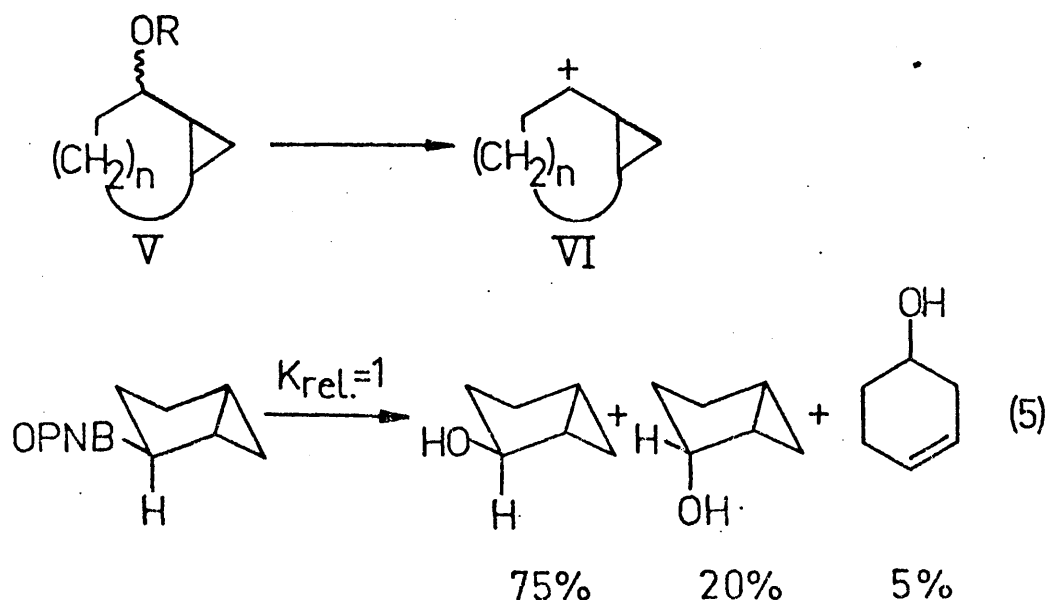
Los autores demuestran efectivamente que el doble enlace participa de una manera concertada en la ciclación, pues ésta tiene lugar exclusivamente en el isómero endo. Sin embargo estos resultados no implican que la ampliación y ciclación concertadas se produzcan de una manera sincrónica con el ataque del reactivo electrófilo al oxígeno carbonílico. A nuestra manera de ver, todos

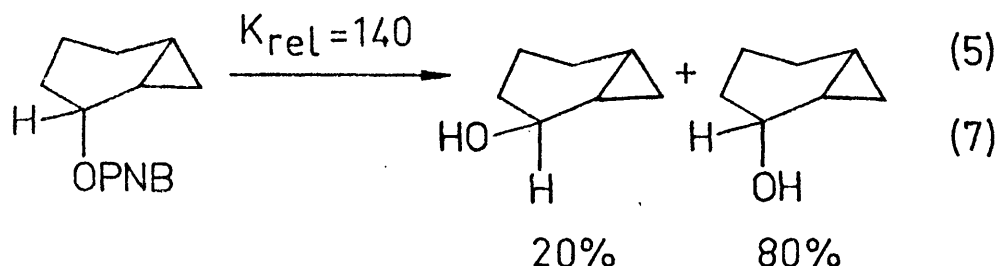
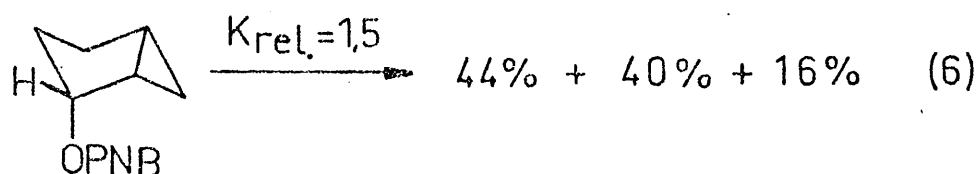
estos resultados pueden explicarse a través de la formación de carbocationes ciclopropilmetilo IV, que posteriormente sufren el reagrupamiento concertado de enlaces. A favor de esta hipótesis se pueden presentar las siguientes pruebas :

1º) La estabilidad de los cationes IV, ya que el grupo ciclopropanónico posee una gran capacidad estabilizante de centros con deficiencia electrónica (3).

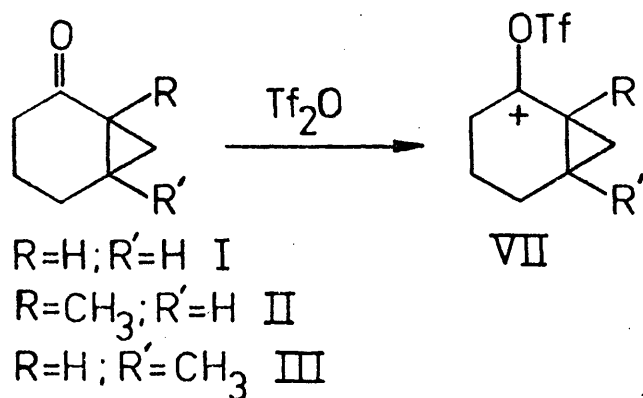


2º) La solvolisis de derivados del tipo V transcurre con formación de los correspondientes carbocationes VI, estabilizados no clásicamente (4). A su vez, la formación de estos carbocationes pudo demostrarse a la vista de los siguientes hechos experimentales : 2a) El curso estereoquímico de la sustitución (ver Introducción pag. 29); 2b) el aumento en la velocidad de solvolisis que se observa al aumentar n :



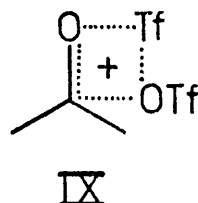
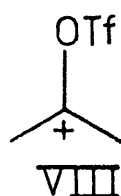


39) En nuestro caso, el catión trifililcarbenio VII se_
rá inestable, ya que el grupo triflato (efecto -I muy grande y
+ M muy pequeño) rebajará la densidad electrónica del C que lo so_
porta. Esto podría hacer pensar en la dificultad de que la reacci_
ón de síntesis de triflatos transcurra a través de cationes tri_



flilcarbenio como intermedios reactivos del proceso; sin embargo
, García Martínez y col. (8) han demostrado que la reacción de
la norbornanona-7 con Tf_2O (ver Introducción pag. 16) conduce a
un bistriflato.

El resultado anteriormente descrito no puede explicarse por un proceso concertado (ET cíclico con 4 electrones), es decir $2\psi_s+2\psi_s$, al estar prohibido por la simetría, sino a través de un proceso por pasos con formación de cationes triflilcarbenio VIII como intermediarios reactivos.



Lógicamente, la existencia de carbocationes triflilcarbenio tipo VIII estará más favorecida en nuestro caso que en el de la norbornanona-7, puesto que VII posee un grupo ciclopropánico que estabilizará la carga positiva.

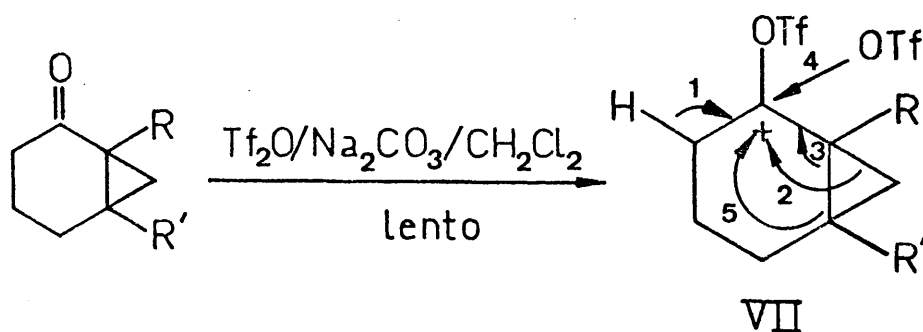
Por todo lo anteriormente expuesto, proponemos la formación de cationes triflilcarbenio tipo VII, como intermediarios reactivos de la reacción de I, II y III con Tf_2O , en un proceso por pasos.

A continuación veremos los productos posibles que se pueden originar, a partir de los cationes VII, aplicando el mecanismo general descrito en la Introducción de esta Memoria y que están representados en la fig.1.

La pérdida del protón en α con respecto del grupo OTf (proceso 1) daría lugar a triflatos vinílicos tipo X. El ataque nucleófilo del enlace $\text{C}_1\text{-C}_7$ proporcionaría triflatos cabeza de puente tipo XI (proceso 2). La ruptura del enlace $\text{C}_1\text{-C}_6$ conduciría, a través de cationes 1-triflilcicloheptadienilo-4, a trifla

tos vinílicos tipo XII, derivados de cicloheptadieno (proceso 3). El ataque nucleófilo a VII por parte del anión trifluormetanosulfonilo suministraría el bistriflato XIII (proceso 4); este último proceso, no es de esperar que se verifique, ya que la formación de bistriflatos se observa sólo en cetonas poco reactivas en el sentido de que no pueden experimentar pérdidas de protón, o bien transposiciones. Finalmente, también son posibles triflatos cabeza de puente derivados del biciclo-(3,2,0)-heptano tipo XIV (proceso 5)

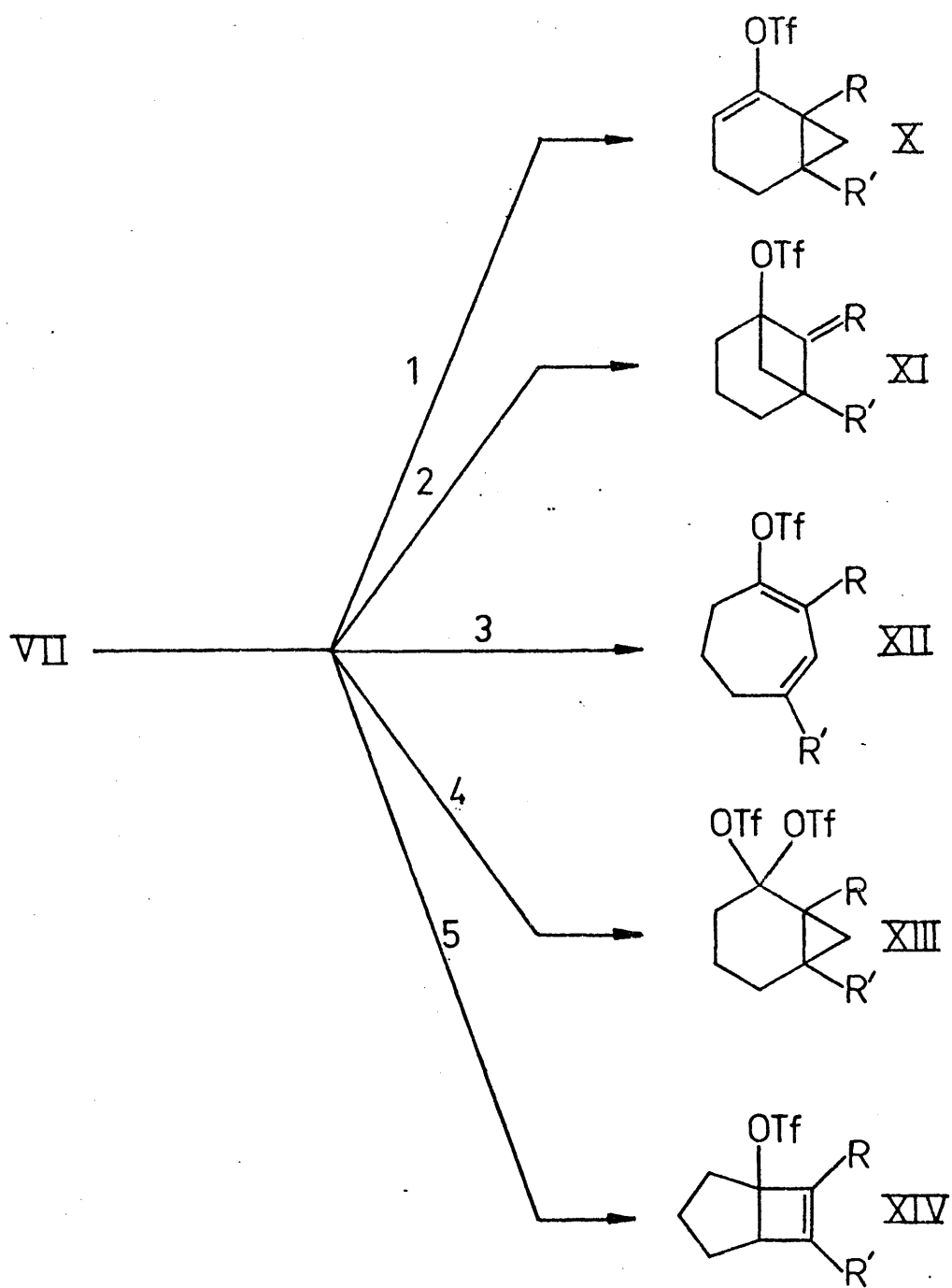
fig.1



I $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$

II $\text{R} = \text{CH}_3; \text{R}' = \text{H}$

III $\text{R} = \text{H}; \text{R} = \text{CH}_3$



II.1.2.- Control cinético o termodinámico de la reacción.

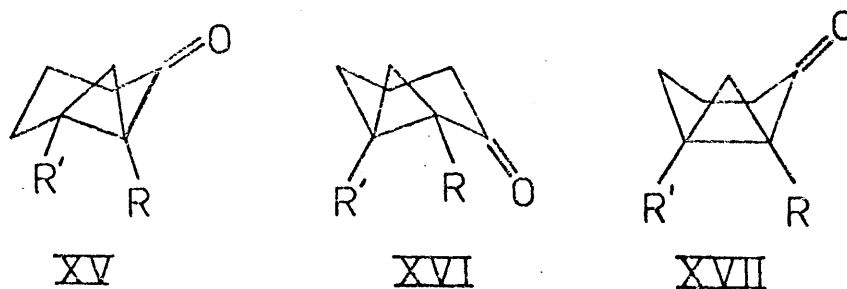
En las condiciones de síntesis empleadas (CH_2Cl_2 como disolvente y Na_2CO_3 como base y desecante), los posibles triflatos se forman de una manera irreversible, puesto que así lo es el último paso de la reacción (ver fig. 1), consistente en la pérdida de un protón por parte del catión intermedio y captura de aquel por una base. La reacción estará, por tanto, controlada cinéticamente y se obtendrán aquellos triflatos cuya formación tenga lugar a mayor velocidad, o lo que es lo mismo, cuyos estados de transición, correspondientes al proceso determinante de la velocidad, sean más estables.

II.1.3.- Aplicabilidad del principio de Curtin-Hamett.

El principio de Curtin-Hamett establece que "en un proceso cinéticamente controlado y para un sustrato conformacionalmente heterogéneo, la distribución de productos viene determinada por las diferencias de energía de activación entre los distintos estados de transición que les corresponden y no por la diferencia de energía entre las distintas conformaciones del producto de partida, siempre que la diferencia energética entre éstas sea menor que la correspondiente a los estados de transición".

Para las norcaranonas I, II y III, pueden describirse tres conformaciones XV, XVI y XVII. Rocquet y Sevin (9), mediante estudios estereoquímicos en la reducción con hidruro de litio y aluminio de diversas norcaranonas, establecen que la conformación más estable para I es XVI, mientras que para II es XV. Estos mismos autores indican que en el caso de I y II, a temperatura ambiente, existe equilibrio conformacional ($\Delta G^\ddagger \leq 15 \text{ Kcal/mol}$)

por lo que la diferencia de estabilidad para los distintos con__
 formeros de I, II y III no debe de ser elevada y por consiguiente
 resultará aplicable el principio de Curtin-Hamett.



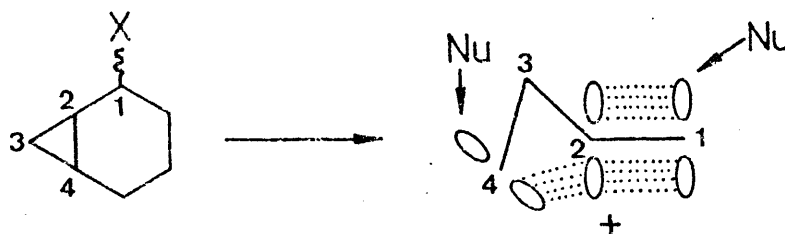
II.1.4.- Estructura de los carbocationes intermedios.

En la Introducción de esta Memoria pasamos revista a
 las estabilidades y geometría que poseen los cationes ciclopro__
 pilmetilo, ciclobutilo y homoalilo, de fórmula empírica $C_4H_7^+$; vi
 mos que el catión ciclopropilcarbinilo era el más estable de los
 tres, aunque las diferencias de estabilidad no son elevadas. Sin
 embargo, creemos que en nuestro caso la situación va a ser com__
 pletamente diferente en el sentido de que ahora nos encontramos
 con dos factores que, en el caso de los cationes $C_4H_7^+$, no exis__
 tían y que consideramos decisivos : Tensión anular elevada y pre__
 sencia de un grupo con gran efecto -I unido al C que soporta la
 carga positiva (ver fig. 1). Analicemos en primer lugar la es__
 tructura y estabilidad del catión ciclopropilcarbinilo VII.

Winstein y col. (10) (ver Introducción pag. 30), con
 objeto de explicar el curso estereoespecífico de la solvolisis
 de derivados de biciclo-(6,1,0)-nonano y biciclo-(7,1,0)-decano,
 proponen la formación de un catión homoalílico asimétrico. Con
 ello se explica que en la solvolisis de derivados bicíclicos se
 obtengan preferentemente productos de sustitución y que los deri__
 dos SIN solvoliceen a mayor velocidad que los ANTI ya que en aque__
 llos, la salida del grupo saliente está asistida por el anillo

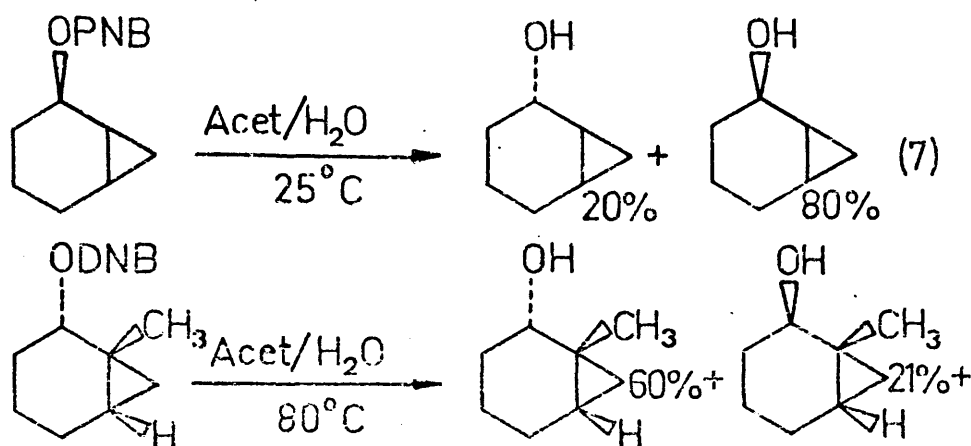
ciclopropánico.

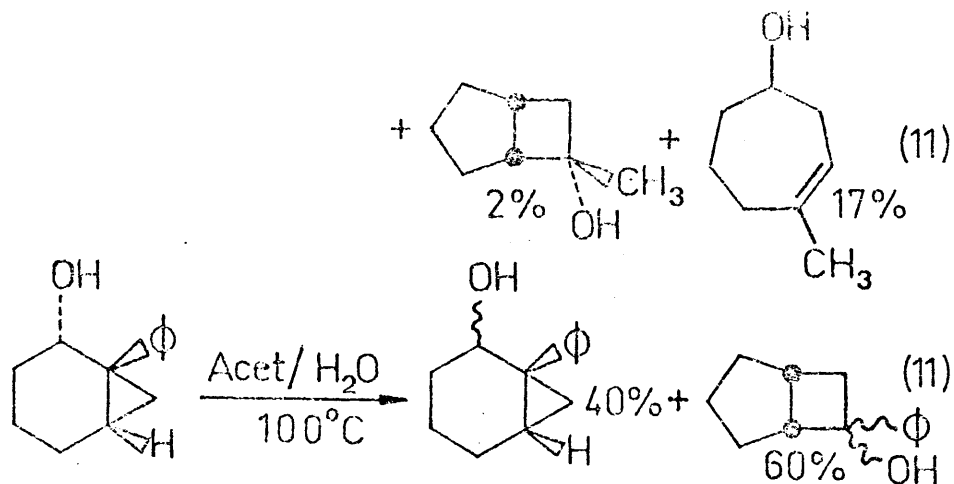
fig. 2



Winstein y col. explican la dificultad de la expansión homoalílica de anillo como debida a que este proceso no está favorecido cinéticamente; es decir, que el ataque nucleófilo a la posición 1 (ver fig. 2) resultaría favorecido frente al ataque a la posición 4. Sin embargo, contra la hipótesis en favor de la formación del catión homoalílico asimétrico como único intermedio se pueden esgrimir los siguientes argumentos :

1) Según el modelo de Winstein y col., no existe densidad apreciable de carga positiva sobre el C_2 (ver fig. 2) del anillo, en contra de lo cual se encuentra el hecho de que la sustitución alquílica en esa posición aumenta la velocidad del proceso solvolítico (11), aumento que va unido a un mayor rendimiento en productos de transposición. Sin embargo, es posible que tal aumento de la velocidad se deba también a fenómenos de interacción estérica con el grupo saliente.

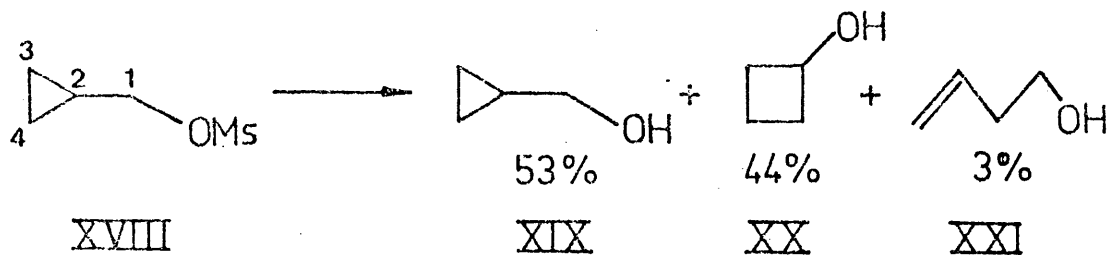




2) Mediante cálculos sobre la reactividad electrófila del catión homoalílico asimétrico, basados en la aplicación de la teoría de las perturbaciones, y que a continuación se detallan, hemos deducido que el carbocatión antes mencionado no puede admitirse como el único intermedio reactivo posible en la solvolisis de derivados de ciclopropilmetilo, ya que los resultados del estudio matemático de su reactividad, discrepan de los experimentales: mientras que en los primeros el ataque nucleófilo está favorecido principalmente en la posición 4, en los segundos se observa que dicho ataque se lleva a cabo preferentemente en las posiciones 1 y 2.

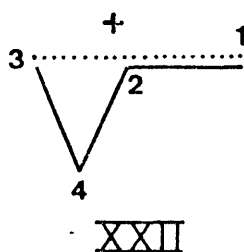
Cálculo de la reactividad electrófila del catión homoalílico asimétrico.

Uno de los estudios experimentales más cuidadosos sobre la solvolisis de derivados de ciclopropilmetilo se debe a Schleyer et al. (12), quienes encuentran que la solvolisis del mesilato de ciclopropilmetilo (XVIII), en acetona/agua (60/40) a 40°C y en condiciones de control cinético (en presencia de carbonato cálcico), conduce a una mezcla integrada por ciclopropilcarbinol (XIX) (53%), ciclobutanol (XX) (44%) y alcohol homoalílico (XXI) (3%):



El problema de determinar la estructura del carbocatión (o carbocationes) intermedio, se ha abordado desde los puntos de vista estereoquímico (12) y energético (13); este último se basa en la idea de que la estructura del intermedio ha de ser la más estable del conjunto de las posibles; calculándose las energías relativas mediante técnicas mecanocuánticas. Desgraciadamente, aun el empleo conjunto de ambos procedimientos resulta insuficiente, como lo prueba el hecho de que sean varios, y bastante distintos, los intermedios propuestos (14).

El cálculo de la reactividad electrófila del catión homocíclico asimétrico (XXII), se efectuó de acuerdo con la teoría de las perturbaciones.



La aplicación a nuestro caso del tratamiento de Klopman y Hudson (15), conduce a la ecuación [1] :

$$\Delta E_i = \frac{q_i q_o}{R_{C-O} \epsilon} + \sum_j^{\text{vacío}} \frac{2C_{ij}^2}{a_o - a_j} \frac{2}{C-O} \quad [1]$$

donde :

ΔE_i = energía de perturbación entre el átomo i del catión y el oxígeno del agua; el sumatorio se extiende a los dos orbitales moleculares, ψ_j , vacíos.

q_i = carga sobre el átomo i.

q_o = carga sobre el oxígeno.

R_{C-O} = distancia carbono-oxígeno.

ϵ = constante dieléctrica del medio.

C_{ij} = coeficiente de orbital del átomo i en el orbital ψ_j .

β_{C-O} = integral de resonancia carbono-oxígeno.

a_o = energía del orbital nucleófilo.

a_j = energía del orbital ψ_j .

Cálculo de las magnitudes que aparecen en 1.

a) Energía de los orbitales :

Winstein et al. (16)(17), determinaron la energía de los tres orbitales moleculares del catión XXII, por resolución del correspondiente determinante secular, llegando a las expresiones siguientes para las energías de ψ_I , ψ_{II} y ψ_{III} , respectivamente. De acuerdo con estos mismos autores, los valores más convenientes para las integrales de resonancia entre las posiciones 1, 2 y 4, son las siguientes :

$$a_I = a - \sqrt{\beta_{1,2}^2 + \beta_{1,4}^2} ; a_{II} = a ; a_{III} = a + \sqrt{\beta_{1,2}^2 + \beta_{2,4}^2}$$

$$\beta_{1,2} = - 0,87 \text{ eV} ; \beta_{2,4} = - 0,83 \text{ eV}$$

Si se sustituye el valor usual para la integral de Coulomb del orbital 2p del carbono ($a = -1,50$ eV)(18) resulta:

$$a_I = -14,2 \text{ eV} ; a_{II} = -13,0 \text{ eV} ; a_{III} = -11,8 \text{ eV}.$$

El valor de la energía del orbital nucleófilo, $a_o = -12,6$ eV, se obtuvo a partir del potencial de ionización del agua (19), de acuerdo con el teorema de Koopman (20).

b) Coeficientes de orbital y cargas :

Se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones secular (18), introduciendo los valores ya obtenidos para a , a_j , $\beta_{2,4}$ y $\beta_{1,2}$. Las cargas sobre cada átomo se calcularon de la ma

$$\sum_1^n c_{\mu j} (\Pi_{\mu\rho} - \int \mu \rho a_j) = 0 \quad (\rho = 1 \dots \dots \dots n)$$

nera usual (18), a partir de los coeficientes de ψ_I , es decir del orbital ocupado. Todos estos valores se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1

	<u>$c_{4,j}$</u>	<u>$c_{2,j}$</u>	<u>$c_{1,j}$</u>
ψ_I	0,488	0,705	0,510
ψ_{II}	0,723	0,000	-0,690
ψ_{III}	0,488	-0,705	0,510
q_i (en C) $\times 10^{19}$	0,839	40,010	40,769

la carga del oxígeno del agua $q_M = (1,05) \times 10^{19}$ cul., se calculó a partir de su momento dipolar (21).

c) Integral de resonancia carbono-oxígeno :

Empleando la ecuación de Mulliken (22), se obtuvo un valor de $-2,53$ eV, a partir de la energía de disociación del enlace C-O (84 Kcal/mol)(22) y de la integral de solapamiento ($S = 0,28$); esta última se obtuvo a partir de las tablas de Mulliken

$$\beta_{C-O} = - \frac{D(1+S)}{2} \quad [3]$$

(23), considerando que la interacción entre el agua y el carbono atacado se verifica entre un orbital 2p del O y otro 2p del C, que se aproximan en la dirección Y, dando lugar a un enlace σ , de longitud $R_{C-O} = 1,43$ Å; este mismo valor se empleó en el cálculo del término coulombico de [1].

d) Constante dieléctrica :

Según los datos de Åkerlöf, recogidos en las tablas de Timmermans (24), resulta un valor de $\epsilon = 38,86$ para el medio y temperatura en que se obtuvieron los datos experimentales (ver pag. 52).

Cálculo de las energías de perturbación.

El signo de ΔE es el mismo para las tres posiciones de los dos orbitales; en lo que sigue, nos referiremos a valores absolutos. La energía de perturbación será entonces la suma de un término coulombico T_{Ci} y de dos términos de orbital T_{Oij} :

$$T_{CI} = \frac{|a_3 a_0|}{R_{C-O} E}$$

$$T_{OII} = \frac{2\alpha_{ij}^2 \beta_{C-O}^2}{|a_0 - a_j|}$$

Sus valores se obtienen sustituyendo en ambas expresiones las magnitudes calculadas anteriormente, de tal modo que el resultado venga expresado en eV (ver tabla 2).

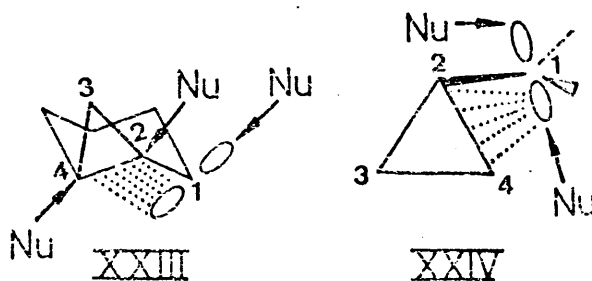
Tabla 2

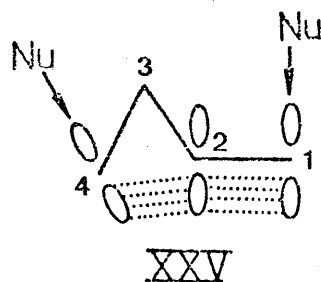
<u>Posición</u>	T_C	T_{OII}	T_{OIII}	ΔE
4	0,09	14,2	6,5	20,8
2	$(2,6) \times 10^{-3}$	0,00	13,5	13,5
1	0,08	12,9	3,5	16,4

Comparando los resultados de la tabla 2 con los obtenidos experimentalmente por Schleyer y col. (12) (ver pag. 52), vemos la falta de correlación entre ambos, hecho que es debido a que el catión homoalílico no puede admitirse como intermedio único en la solvolisis de derivados de ciclopropilmetilo.

Los resultados estereoquímicos obtenidos en la solvolisis de ciclopropilcarbinilo, pueden explicarse a través de un carbocatión ciclopropilcarbinilo asimétrico (XXIII), también denominado biciclobutonio (XXIV)(4). En este carbocatión, la esta-

fig. 3

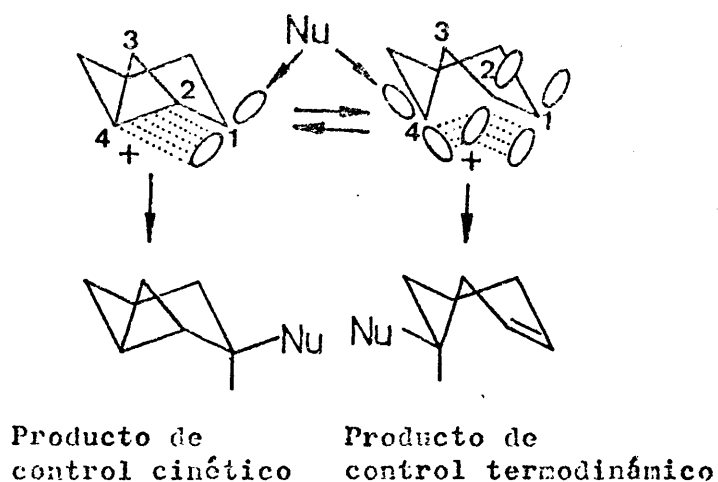




bilización de la carga positiva, la realiza exclusivamente el enlace C_2-C_4 del anillo ciclopropánico. Como en el caso del catión homoalilo asimétrico (XXV), la interacción entre el enlace C_2-C_4 y un lóbulo del orbital p vacío del C_1 , dirige la stereoquímica del ataque nucleófilo en las direcciones indicadas en la fig. 3, hecho que se manifiesta en un alto grado de la estereoespecificidad de dicho proceso. Sin embargo, y a diferencia de lo que sucedía para el catión homoalílico asimétrico (XXV), en el ciclopropilcarbinilo asimétrico existe fracción de carga positiva en C_2 (ver fig. 3), hecho que ahora explica la aceleración del proceso solvolítico cuando en dicha posición se encuentran unidos grupos con capacidad de cesión de electrones.

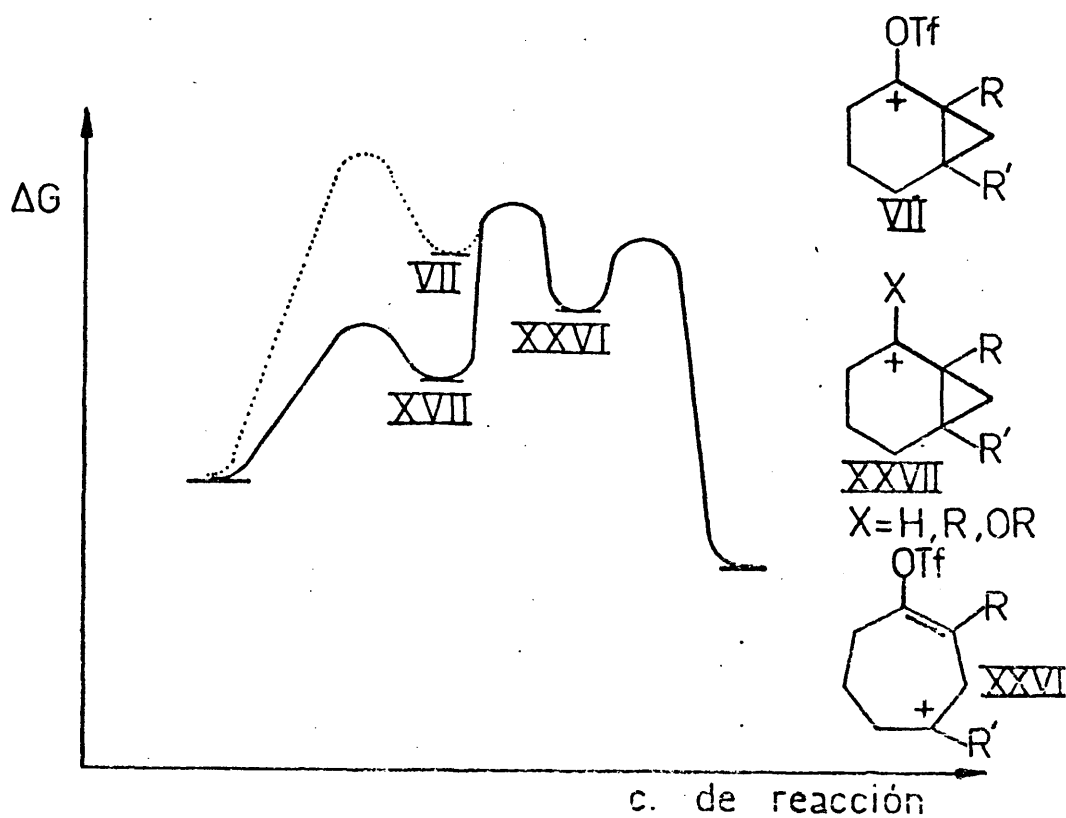
Aunque aún no hemos realizado cálculos sobre su reactividad, el catión XXIII parece explicar mejor que el XXV la formación predominante de derivados ciclopropilmetílicos en procesos de control cinético, que se observan tanto en la solvolisis de derivados de ciclopropilmetilo como en los norcaránicos (ver Introducción); por el contrario, XXV explicaría mejor los resultados obtenidos en condiciones de control termodinámico. Se puede llegar entonces a la conclusión de que en estos procesos están implicados siempre dos carbocationes, los cuales se encuentran en equilibrio de acuerdo con cálculos de Roberts (4).

fig. 4



El escaso rendimiento en productos de expansión homocíclica de anillo que, generalmente se observa en las reacciones de los derivados de ciclopropilcarbinilo, se debe a que en el equilibrio entre ambos cationes, XXVI predomina sobre XXVII al ser más estable :

fig. 5



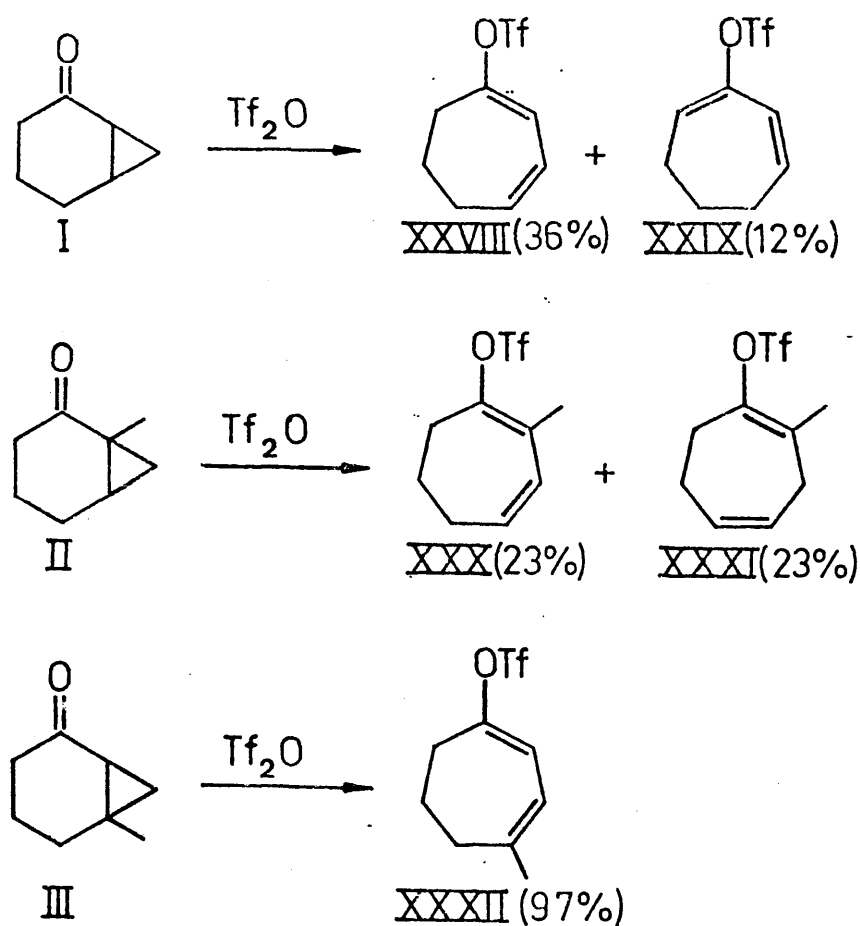
Cuando en el C_1 está unido un sustituyente que cede electrones ($X=-R, -OR, -Ar$ etc; línea continua fig.5), la diferencia energética entre XXVII y XXVI aumenta y por tanto, la expansión de anillo estará desfavorecida. Sin embargo, cuando en C_1 se encuentra unido un sustituyente con poder de atracción de electrones, la situación va a ser diferente ya que ΔE entre los carbocationes VII (XXVII cuando $X = -OTf$) y XXVI disminuirá, con lo que la formación de productos de expansión homocíclica de anillo estará mucho menos desfavorecida. Cuando $X = -OTf$ (grupo con un poderoso efecto $-I$ y uno $+M$ muy pequeño), la inestabilidad del catión triflilciclopropilcarbinilo VII será muy grande (línea de puntos fig.5), de tal modo, que puede llegar a invertirse el orden de estabilidades de los carbocationes VII (XXVII cuando $X = -OTf$) y XXVI. Este hecho permite explicar el elevado rendimiento en productos de expansión de anillo que se obtiene en la reacción del anhídrido trifluormetanosulfónico con la norcaranona y derivados metilados suyos (ver posteriormente).

Los productos que resultarían del resto de las posibilidades reactivas de VII (ver fig.1), pueden descartarse por una misma razón: los ET que conducirían a ellos presentarían una energía libre relativamente alta debido tanto al aumento de la energía interna que acompaña al aumento en rigidez, como a la correspondiente disminución entrópica.

II.2.- Resultados obtenidos.

Con objeto de estudiar experimentalmente la capacidad del anhídrido trifluorometanosulfónico como desencadenante de procesos de expansión homocíclica de anillo, hemos elegido como sustratos a las cetonas norcaranona (I), 1-metilnorcaranona (II) y 6-metilnorcaranona (III). Estos sustratos nos permitirán estudiar

fig. 6



también la influencia de la sustitución metílica en posiciones 1 y 6 sobre los productos de reacción. Los resultados obtenidos se encuentran en la fig. 6.

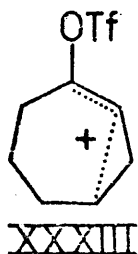
De acuerdo con lo previsto (ver II.1.4.), los productos de expansión de anillo son los únicos que se aislaron, no detectándose la presencia de otros productos de reacción, aun en el caso del producto sin sustituir (I). El resto del bruto de reacción está formado por resinas fuertemente coloreadas, resultantes de la polimerización parcial de los triflatos obtenidos durante el proceso de aislamiento, consistente en destilación a presión reducida (ver Parte Experimental).

Influencia de la sustitución metílica.

Como acabamos de indicar, la presencia de sustituyentes en posición 1 y 6 no afecta al porcentaje de expansión de anillo, aunque sí ejercen una influencia muy considerable sobre el rendimiento y posición de los dos dobles enlaces de los productos de expansión.

La influencia sobre el rendimiento parece estar asociada con la estabilidad del triflato resultante; en efecto, el más estable parece ser XXXII al presentar conjugación en enlaces y sustitución no vecinal.

La proporción relativa en la que se forman en cada caso los correspondientes triflatos, también parece obedecer a su estabilidad relativa; está sometida por tanto a un control termodinámico. Prueba de ello es la formación de XXIX a partir de I (ver fig. 6), ya que no puede formarse por eliminación de un protón a partir del carbocatión XXXIII :



No obstante, faltan datos numéricos exactos sobre la estabilidad relativa de los derivados del cicloheptadieno, como para poder hacer afirmaciones concluyentes.

También es necesario tener en cuenta que las proporciones relativas se determinaron por cromatografía de gases y hemos podido observar que estas dependen de las condiciones empleadas.

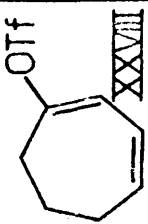
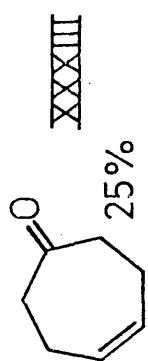
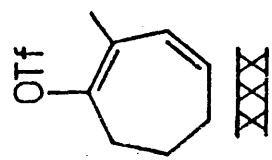
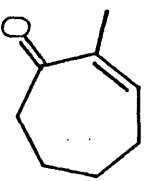
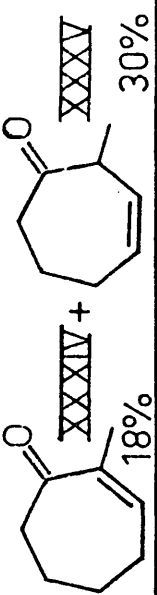
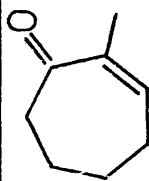
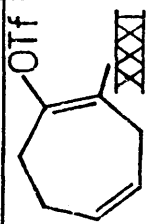
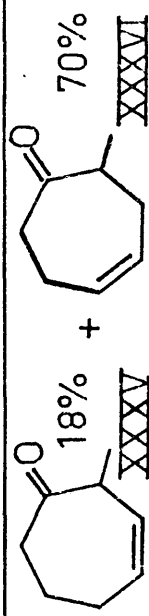
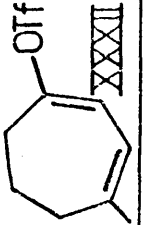
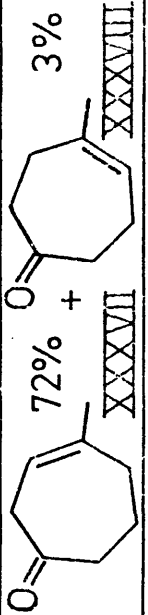
11.3.- Solvólisis de los triflatos de 1,5-cicloheptadienilo-1
(XXVIII), 2-metil-1,5-cicloheptadienilo-1 (XXX), 2-metil-
1,4-cicloheptadienilo-1 (XXXI) y 4-metil-1,5-ciclohepta-
dienilo-1 (XXXII).

A partir de lo expuesto en la Introducción cabe espe__rar que los productos de solvolisis que se obtengan a partir de los triflatos XXVIII, XXX, XXXI y XXXII consistan, en 1-metoxici__cloheptenos y cicloheptenonas, como productos de sustitución y como productos de eliminación, en principio, cicloheptinos o bien 1,2-cicloheptadienos. Estos productos, cuya existencia está suficientemente probada (24)-(28), son bastante inestables, iso__merizándose fácilmente a cicloheptatrienos.

Las solvolisis de los triflatos XXVIII, XXX, XXXI y XXXII, se han llevado a cabo en un medio de metanol/agua (60/40) a 100°C, durante 48h. y utilizando trietilamina como base, em__pleando una relación molar base/triflato de 2/1; también se han hecho experiencias con XXX, utilizando relaciones molares de 1/1 y sin base, con objeto de estudiar la conexión existente entre la proporción de base empleada y los productos obtenidos.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3. To__dos los productos se han caracterizado (una vez separados por cromatografía en fase gaseosa) de acuerdo con sus propiedades es__pectroscópicas (ver Parte Espectroscópica). No se indican las es__tructuras de los éteres obtenidos ya que sólo se dispone de su espectro de masas obtenido por acoplamiento MS/GC; con ésta mis__ma técnica se ha detectado, entre los productos titulados como "et__eros" en la tabla 3, la presencia de metoximetilcicloheptanonas

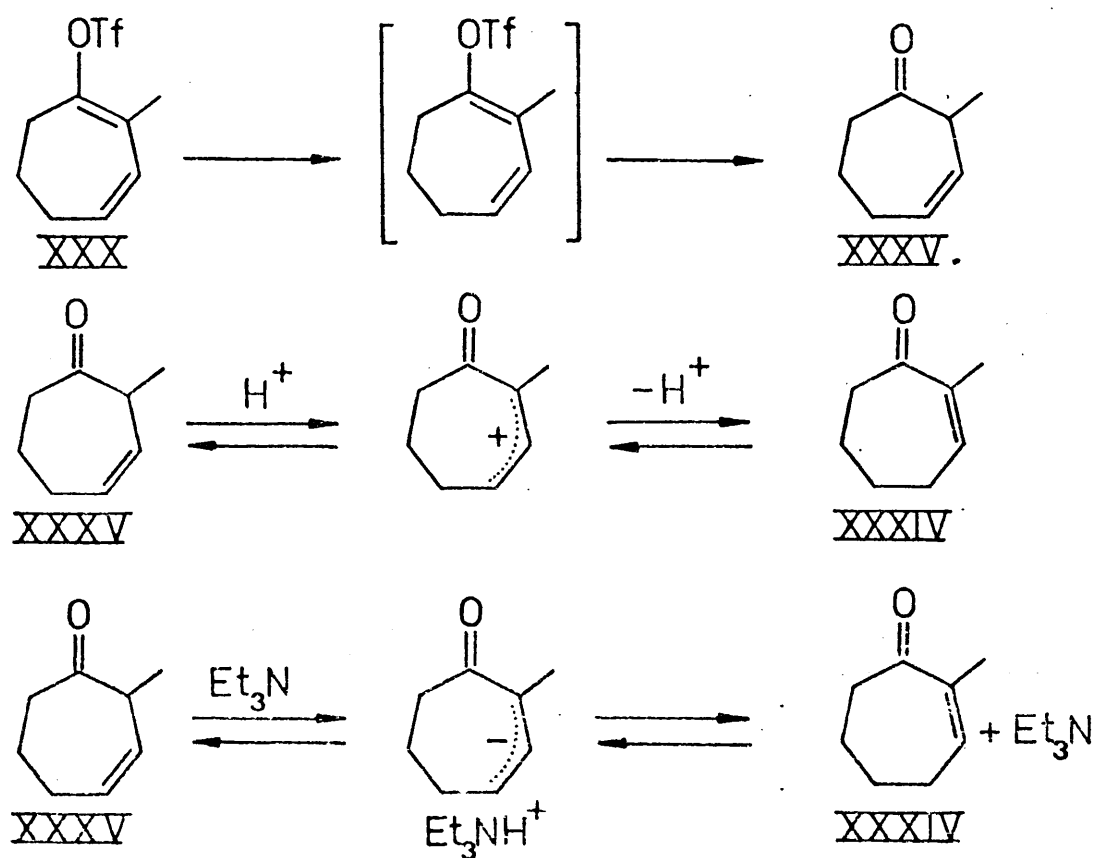
Tabla 3

Triflato	Relacion molar base tfto.	Producto de partida(%)	Productos de sustitucion		Prod. de elim.	Otros
			Cetonas	Eteres		
	2	35	 25% XXXIII	10%	15%	15%
	2	0	 57% XXXIV	8%	12%	23%
	1	0	 18% XXXIV + XXXV + XXXVI 30%	6%	8%	38%
	0	0	 45% XXXIV	12%	11%	32%
	2	0	 18% + 70% XXXV + XXXVI	0%	5%	7%
	2	0	 72% + 3% XXXVII + XXXVIII	4%	8%	13%

(aprox. 50), las cuales se forman tanto en medio ácido como alcalino, por adición de etanol a la cicloheptenona-2 correspondiente, hecho que ya fue observado anteriormente por Parham y Heap (29) y (30).

Las experiencias solvolíticas realizadas con XXX nos muestran que tanto la naturaleza como la proporción de los productos de solvolisis cambia al variar la relación molar base/triflato. Así vemos que cuando dicha relación es de 2 ó 0, se obtiene una sola cetona de solvolisis XXXIV, mientras que cuando es igual a 1, se obtienen XXXIV y XXXV. Esta diferencia de comportamiento se debe a que XXXV, tanto en medio ácido como en medio alcalino, se isomeriza a XXXIV pues ésta es termodinámicamente más estable ya que el doble enlace está más sustituido y, además, conjugado con el grupo carbonilo.

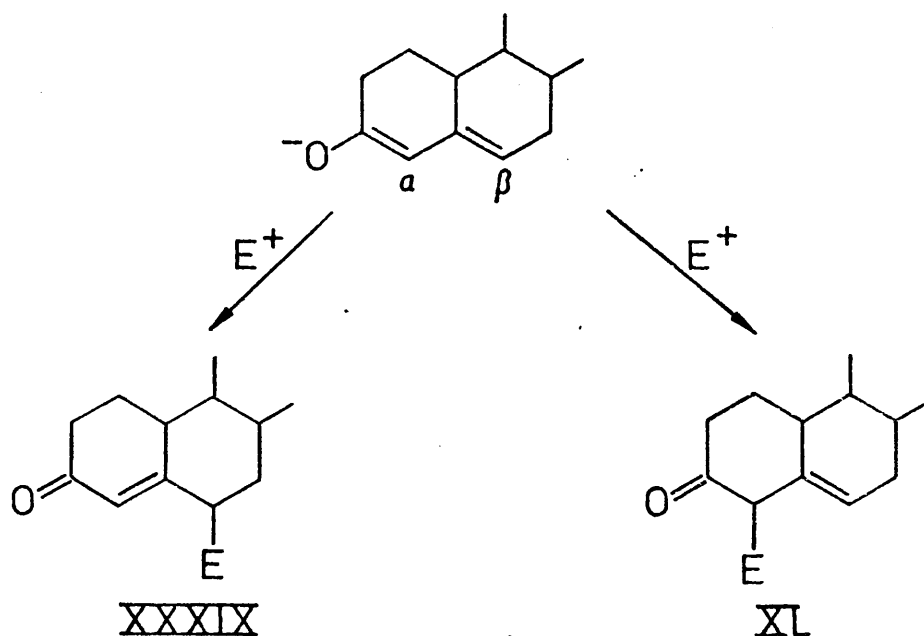
fig. 7



Lógicamente, cuando la relación molar base/triflato es igual a 1, la isomerización XXXV---XXXIV transcurre a menor velocidad, por lo que aparecen ambas cetonas como productos de solvolisis (ver tabla 5).

El hecho de que XXXV sea el producto de control cinético, está de acuerdo con los resultados obtenidos por Abastan y Otterbrite (31) en el caso de 3-ceto esteroides :

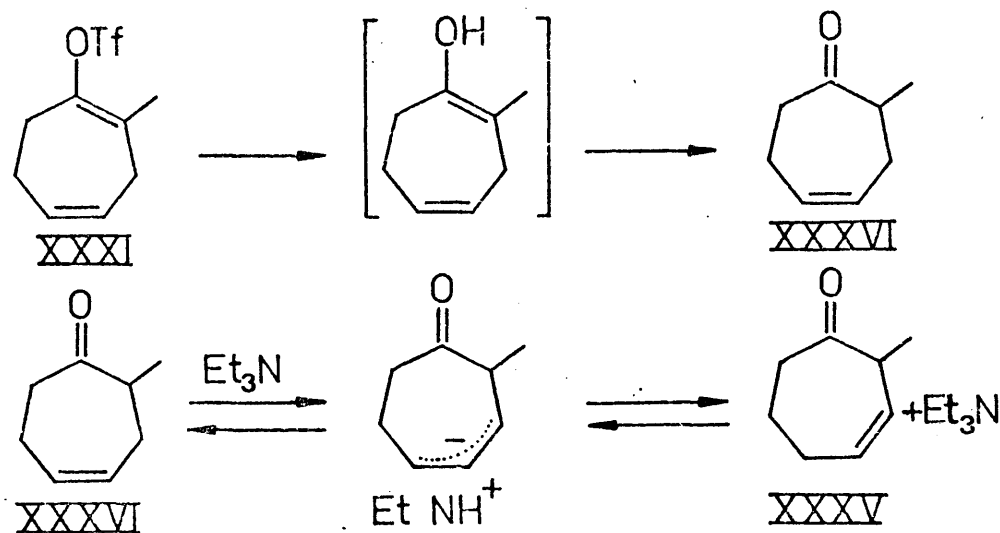
fig. 8



El ataque electrófilo a la posición β da lugar al producto más estable XXXIX (control termodinámico), mientras que el ataque a la posición α conduce a un producto menos estable XL, que sin embargo se forma a mayor velocidad que el anterior (control cinético). Estos autores, utilizando la teoría de los Orbitales Fronterizos llegan a predecir cuantitativamente las proporciones relativas de los dos productos de reacción.

La solvolisis de XXXI conduce a una mezcla de las cetonas XXXV y XXXVI, entre otros productos (ver tabla 3); de éstas dos cetonas, parece ser que XXXVI es el producto primario de solvolisis y por isomerización en el medio de reacción da lugar a XXXV :

fig. 9

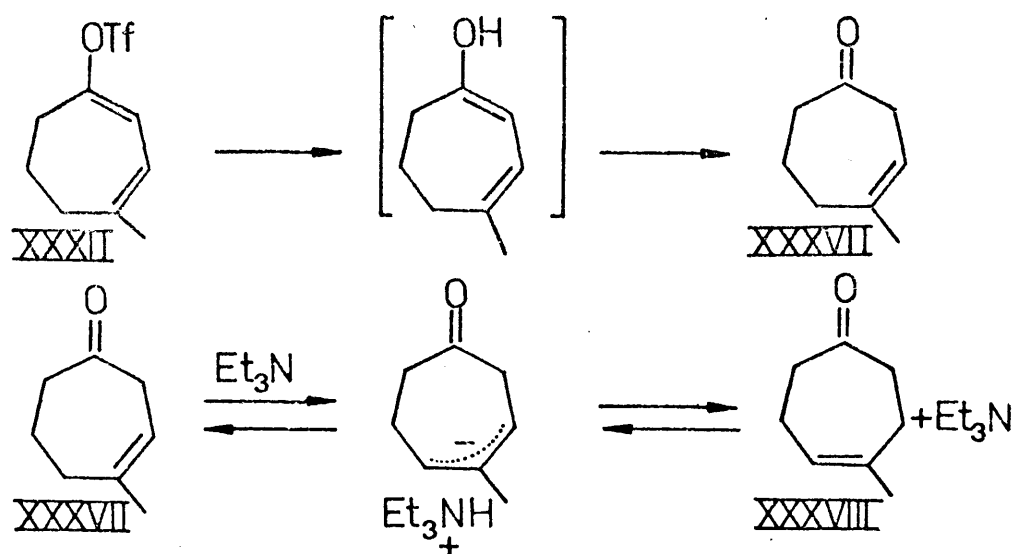


El hecho de que no se obtenga XXXIV, que resultaría de la isomerización XXXV---XXXIV, como acabamos de ver, sugiere la posibilidad de que el equilibrio XXXVI---XXXV se establezca a mayor velocidad que el XXXV---XXXIV, aunque desconocemos por ahora la razón de ello.

La solvolisis de XXXII proporciona una mezcla de las cetonas XXXVII y XXXVIII, entre otros productos (ver tabla 3); de éstas dos cetonas, XXXVII es el producto primario de solvolisis, quien por isomerización en el medio de reacción da lugar a una pequeña proporción de XXXVIII.

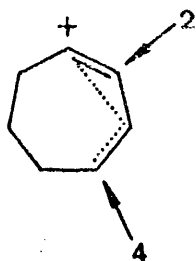
Las isomerizaciones del doble enlace en otros sentidos no prosperan, puesto que se formarían cetonas más inestables ya

fig. 10

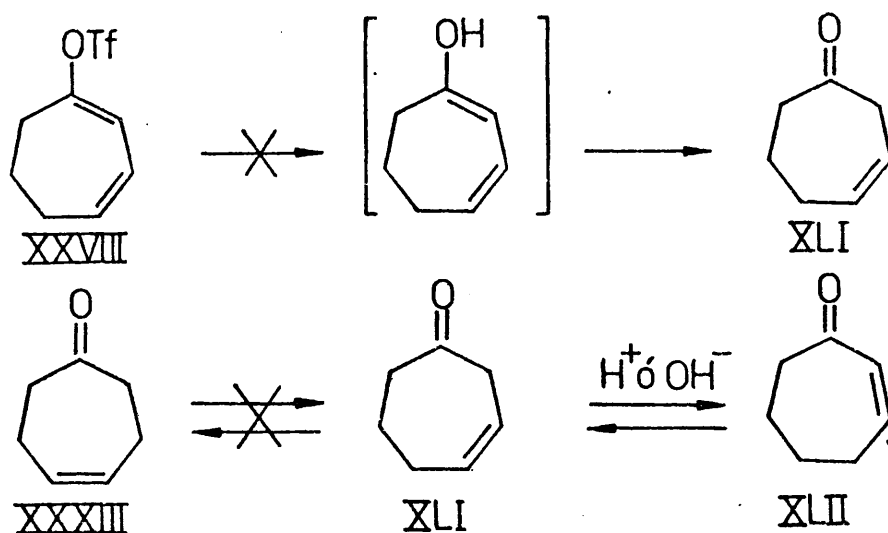


que el doble enlace quedaría menos sustituido.

Si bien no se han determinado las cinéticas de la solvolisis de los triflatos, con lo que no podemos tener una idea exacta acerca de la velocidad con la que transcurren estos procesos, sí podemos afirmar que **XXVIII** es el triflato de menor velocidad de solvolisis, puesto que en las mismas condiciones que los demás triflatos, sólo solvoliza en un 65% (ver tabla 3). Esta diferencia de comportamiento se debe a la existencia de un grupo metilo en **XXX**, **XXXI** y **XXXII** y que **XXVIII** no posee; en efecto: un grupo metilo en posición 2, aumenta la *K* de solvolisis por un efecto de tensión frontal, mientras que el situado en 4 presenta un efecto +I, estabilizante del carbocatión y por tanto aumentando también la velocidad de solvolisis.

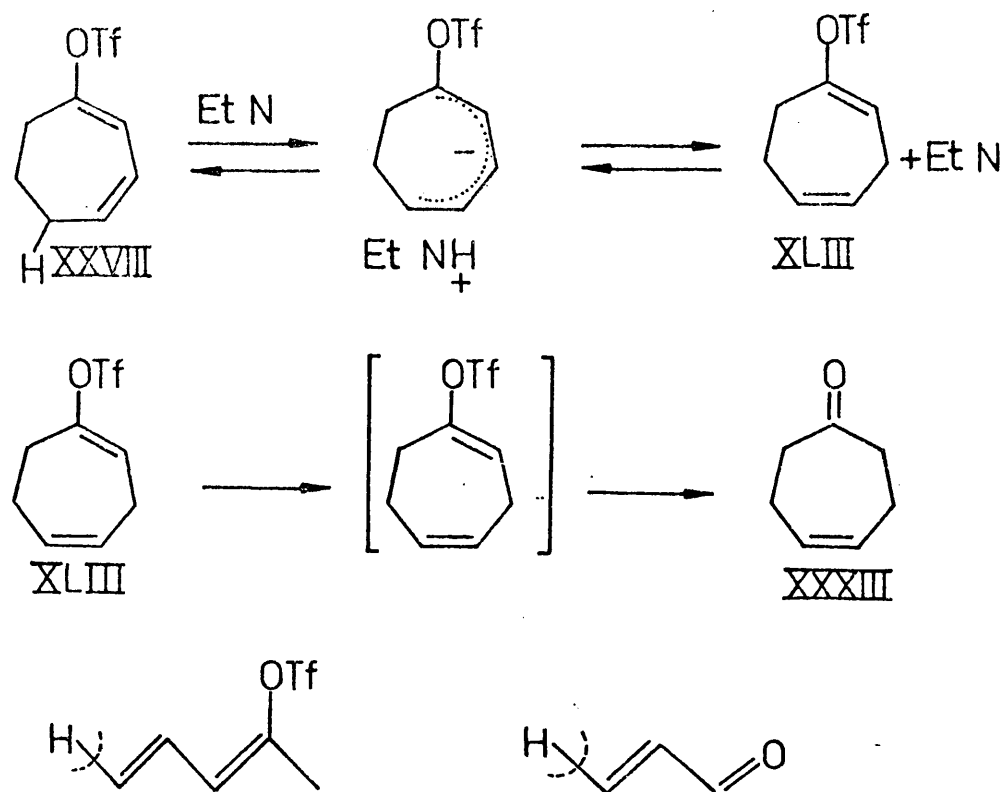


La solvolisis de XXVIII conduce a la cetona XXXIII, entre otros productos (ver tabla 3). La formación de XXXIII no puede explicarse según un mecanismo análogo al descrito para XXX, XXXI y XXVII, ya que así se obtendría la cicloheptenona-3 (XLI). XLI, no puede ser precursora de XXXIII, pues se ha podido establecer con seguridad (30)(32)(33) que XLI se isomeriza a XLII y no a XXXIII, tanto en medio ácido como básico :

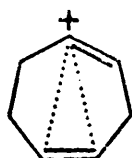


Por consiguiente, la formación de XXXIII ha de explicarse admitiendo que XXVIII experimenta una isomerización a XLIII, a mayor velocidad que la de su solvolisis :

fig. 11



La activación del H en posición 5 de XXVIII se debe a una cierta analogía entre los grupos $=\text{OTf}$ y $=\text{O}$, que se pone en evidencia por otros hechos experimentales. Por otro lado, XLIII solvoliza más rápidamente que XXVIII debido a la estabilización del catión correspondiente, por una interacción a larga distancia (transanular) con el doble enlace :

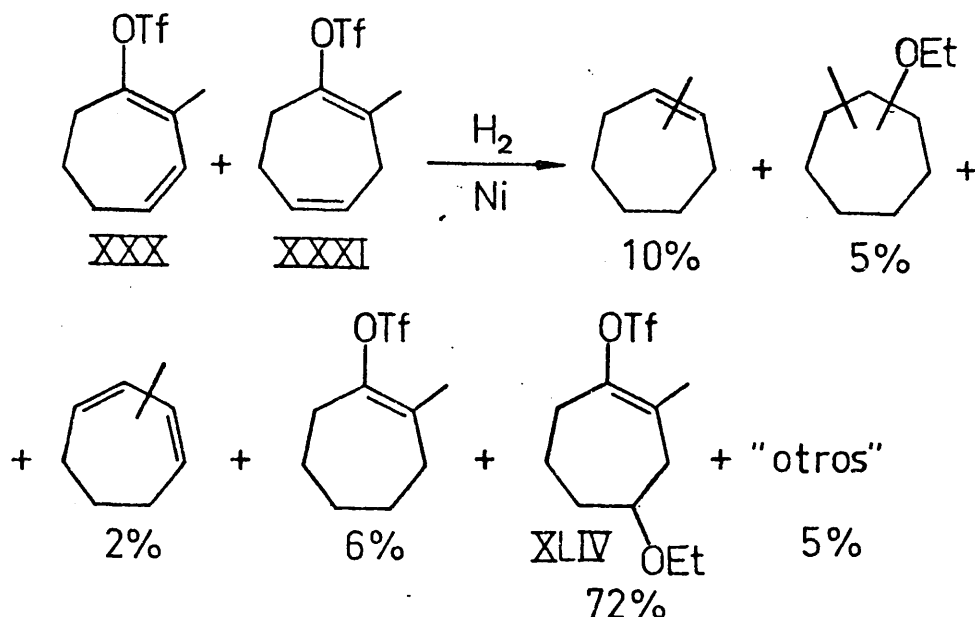


Este tipo de estabilización se pudo demostrar por Wing
tein et al. (54), estudiando la solvolisis de derivados de cicloheptenilo-4.

II.4.- Reacción de hidrogenación catalítica de una mezcla de los triflatos de 2-etil-1,3-cicloheptadienilo-1 (XXX) y 2-etil-1,4-cicloheptadienilo-1 (XXXI).

Se ha realizado la reacción de hidrogenación catalítica de una mezcla de los triflatos XXX y XXXI, empleando un gran exceso de Ni Raney (tipo W-2) como catalizador, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en etanol como disolvente. En estas condiciones, los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Tabla 4

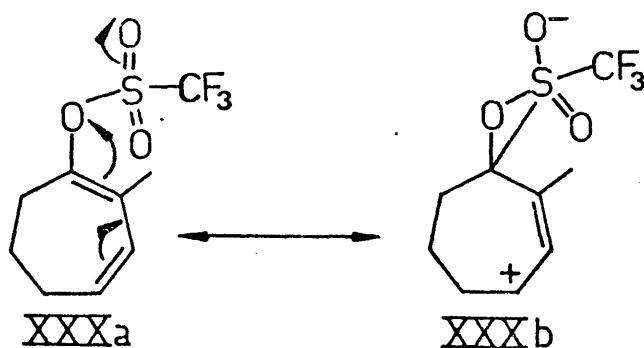


La naturaleza de estos productos se ha establecido por espectrometría de masas (acoplamiento GC/MS); la del producto mayoritario XLIV se dedujo a partir de sus propiedades espectroscópicas (ver Parte Espectroscópica).

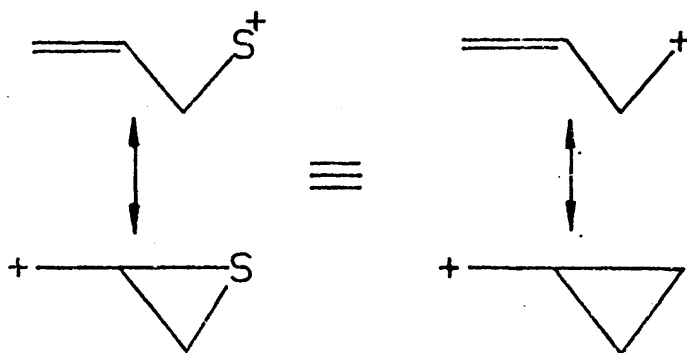
Con vistas a esclarecer cual de los dos triflatos era

era responsable del producto de adición XLIV, se hizo un ensayo de hidrogenación con ambos productos puros, resultando que XXX es el precursor de XLIV.

Resulta así que el doble enlace $\Delta^{3,4}$ de XXX es capaz de experimentar un proceso de adición nucleófila del etanol, equivalente a la adición Michael de un doble enlace conjugado con un grupo carbonilo. También indica una analogía entre los grupos triflilmetilideno y carbonilo, la activación de los H_γ , estudiada anteriormente (pag. 71). Otra prueba adicional resulta de la comparación de los espectros 1H -RMN de XXX y la cicloheptenona-2 (ver Parte Espectroscópica pag. 145). El origen de esta analogía parece residir en la presencia de formas canónicas del tipo XXXb:



Estas formas canónicas representarían una compensación de la carga positiva sobre el S mediante un mecanismo de deslocalización homoalílica :



II.5.- Bibliografía.

- (1) Stork G. y Marx M.
J.Am.Chem.Soc., 91, 2373 (1969).
- (2) Stork G. y Grisco P.A.
J.Am.Chem.Soc., 91, 2407 (1969).
- (3) Olah G.A., Spear R.J., Hliberty P.C. y Hehre W.J.
J.Am.Chem.Soc., 98, 7470 (1976).
- (4) Roberts J.D.
"Carbonium ions" Cap. 25, Vol III, edit. Olah G.A. y Schleyer P.v.R., Wiley-Interscience 1972.
- (5) Schmid G.H. y Brown A.
Tetrahedron Lett., 4695 (1968).
- (6) Brook P.R., Ellam R.M. y Bloss A.S.
Chem.Comm., 425 (1968).
- (7) Birladeanu L., Hanafusa T., Johnson B. y Winstein S.
J.Am.Chem.Soc., 88, 2316 (1966).
- (8) Espada I., García A. y Teso E.
Synthesis. Resultados pendientes de publicación.
- (9) Rocquet F. y Sevin A.
Bull.Soc.Chim.Fr., 895 (1974).
- (10) Poulter C.D. y Winstein S.
J.Am.Chem.Soc., 92, 4282 (1970).

- (11) Wiberg K.B. y Wang-fang Chen.
J. Am. Chem. Soc., 96, 3900 (1974).
- (12) Maycrski Z. y Schleyer P.v.R.
J. Am. Chem. Soc., 93, 665 (1971).
- (13) Hehre W.J. y Hiberty P.C.
J. Am. Chem. Soc., 96, 302 (1974).
- (14) Richey H.G.
Cyclopropylcarbonium ions, "Carbonium ions". Cap. 25. Vol. III, edit. Olah G.A. y Schleyer P.v.R., Wiley-Interscience 1972.
- (15) Hudson R.F.
Angew. Chem., 85, 65 (1973).
- (16) Simonetta M. y Winstein S.
J. Am. Chem. Soc., 76, 18 (1954).
- (17) Piccolini R.J. y Winstein S.
Tetrahedron, 19, 423 (1963).
- (18) Heilbronner E. y Bock H., Das HMO-Modell und seine Anwen-
dung. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- (19) Kirck R.W., Tables of Ionization Potentials, USABC, Office
of Technical Services, Department of Commerce, Washington
DC, 1960.
- (20) Dewar M.J. y Dougherty R.C., The PMO Theory of Organic Che-
mistry. Plenum Press. New York, 1975.

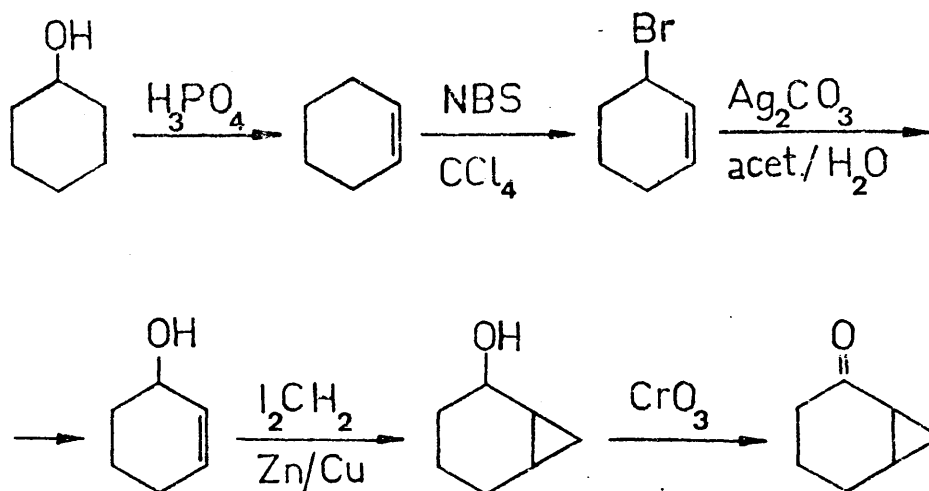
- 77-
- (21) Gould E.S., Mechanisms und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie. Weinheim 1969.
- (22) Mulliken R.S.
J. Am. Chem. Soc., 56, 295 (1952).
- (23) Mulliken R.S.
J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
- (24) Grob C.A. y Pfander H.R.
Helv. Chim. Acta., 53, 2130 (1970).
- (25) Wittig G. y Meske Schueller J.
Justus Liebigs. Ann. Chem., 711, 76 (1968).
- (26) Wittig G. y Meske Schueller J.
Justus Liebigs. Ann. Chem., 711, 65 (1968).
- (27) Wittig G. y Meske Schueller J.
Justus Liebigs. Ann. Chem., 711, 55 (1968).
- (28) Wittig G. y Meske Schueller J.
Justus Liebigs. Ann. Chem., 711, 46 (1968).
- (29) Parham W.E., Parham F.M., Dooley J.F. y Neilahn M.K.
J. Org. Chem., 33, 3651 (1969).
- (30) Heap N. y Whitham G.H.
J. Chem. Soc., Phys. Org., 12, 164 (1966).
- (31) Abastan P.V. y Otterbrite R.M.
J. Org. Chem., 40, 1111 (1975).

- (32) Mac. Lean J. y Sneeded R.P.A.
Tetrahedron, 21, 51 (1965).
- (33) Lamparter E. y Hanack M.
Tetrahedron Lett., 71, 1623 (1974).
- (34) Winstein S. y Carter P.
J.Am.Chem.Soc., 83, 4485 (1961).

PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- Preparación de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (I)

Esta síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el esquema de reacciones que a continuación se expone :



Obtención de ciclohexeno (1).

En un matraz de tres bocas de 500ml., con una columna de fraccionamiento y un embudo de adición, se ponen 50grs. de ácido ortofosfórico al 85% y se calienta en un baño de aceite a $160-170^\circ\text{C}$; a continuación se adicionan a través del embudo, 250gr. de ciclohexanol en un período de hora y media a dos horas. Cuando se ha adicionado todo el ciclohexanol, se sube la temperatura a 200°C y se mantiene así de 20 a 30 minutos; la temperatura de la parte superior de la columna no debe pasar de 90°C . A continuación se satura el destilado con sal, se separa la capa acuosa y se seca con sulfato magnésico anhidro.

El ciclohexeno así obtenido se destila a través de un

na columna de fraccionamiento y se recoge la fracción de punto de ebullición 81-3°C; el residuo consiste mayoritariamente en ciclohexanol. Se obtienen de ésta reacción 165gr. (80'5%).

El ácido ortofosfórico se puede recuperar del resi-
duo mediante dilución, en un matraz de tres bocas, con agua;
se adiciona un poco de ácido nítrico y se evapora hasta una
concentración del 85%.

Las ventajas del ácido fosfórico, como agente deshi-
dratante, frente al ácido sulfúrico, consisten en la ausencia
de carbonización y en que el producto final queda libre de an-
hidrido sulfuroso.

P.ebull. (bibliog.) : 81-3°C/760mm (80'4%).

P.ebull. (pract.) : 81-3°C/760mm (68%).

I.R. (ν_{film}) : 3020(f), 1648(d), 1135(m), 915(m), 875(m), 720
(m) cm^{-1} .

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 5'65 (singlete , 2H olefínicos); 2'3-1'8 (multiplete, 4H alílicos); 1'8-1'4(multiplete, 4H metilénicos) ppm.

Obtención de 3-bromociclohexeno (2).

En un matraz de 50ml., provisto de refrigerante de reflujo, se colocan 12gr. de ciclohexeno, 26'7gr. de NBS, 0'25 gr. de peróxido de benzoílo y 200ml. de tetracloruro de carbono. La mezcla se refluje durante dos horas al cabo de

las cuales se filtra y se lava bien el residuo con tetracloru_ ro de carbono. Del filtrado se elimina el disolvente y el resi_ duo se destila (64-6°C/18mm.) obteniéndose 12'5gr. (50%). El producto, que es incoloro cuando se destila, es alterable por la acción de la luz.

P.ebull. (bibliog.) : 64-6°C/18mm. (50%).

P.ebull. (pract.) : 66-9°C/20mm. (50%).

I.R. (ν_{film}) : 3025(m), 1650(d), 1183(mf), 860(f), 830(m), 730 (mf) cm^{-1} .

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 6'1-5'6 (multiplete, 2H olefínicos); 4'9-4'6 (multiplete, 1H alílico); 2'4-1'5 (2H alíli_ cos + 4H metilénicos) ppm.

Obtención de ciclohexenol-2 (2).

En un matraz de 250ml. provisto de agitador mecánico se colocan 6gr. de 3-bromociclohexeno y 100ml. de acetona. La mezcla se enfría a 0°C y se añaden 2'3ml. de agua y 8'6gr. de carbonato de plata. Se agita durante 4 horas en un local con luz roja y después de cambiar el refrigerante de reflujo por el agitador, se refluje durante media hora; se filtra y se lava el residuo con acetona. Del filtrado se elimina el disolvente a va_ cío y el residuo se destila obteniéndose 2'5gr.

P.ebull. (bibliog.) : 72-5°C/18mm. (70%).

P.ebull. (pract.) : 76-8°C/20mm. (58'5%).

Debido a que en ésta reacción el rendimiento obteni_ do por nosotros no fue elevado, a la incomodidad que supone

el trabajar en un local con luz roja (o proteger el aparato de la luz) y a la carestía del carbonato de plata, ensayamos o___
tros métodos de síntesis del ciclohexenol-2. Los mejores resul___
tados se obtuvieron con carbonato de plomo, tanto en rendimien___
to como en asequibilidad y bajo coste del método.

Rdto. (Ag_2CO_3) = 70%.

Rdto. (PbCO_3) = 68%.

I.R. (ν_{film}) : 3020(m), 1650(d), 1050(f), 960(f), 725(f) cm^{-1} .

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 5'9-5'6 (singlete, 2H olefínicos); 4'1 (señal
ancha, 1H $\text{HC}=\text{C}$); 4 (singlete, 1H alcohólico
); 2'2-1'85 (multiplete, 2H alílicos); 1'85--
1'2 (multiplete, 4H metilénicos) ppm.

La señal a 4 ppm desaparece al agitar con D_2O

Obtención del biciclo-(4,1,0)-heptanol-2 (3).

Preparación del par Zn/Cu (4).

En una cápsula de porcelana y con una espátula de vi___
drio, se lavan 19'69gr. de zinc en polvo, sucesivamente con 4
porciones de 15ml. de ácido clorhídrico al 3% (éstos lavados
han de hacerse rápidamente para evitar la absorción de burbu___
jas de hidrógeno por parte del zinc, que harían más difíciles
los lavados posteriores), con 4 porciones de 18ml. de agua des___
tilada, con 2 porciones de 30ml. de sulfato cúprico al 2%, con
4 porciones de 18ml. de etanol absoluto y finalmente con 5 por___
ciones de 15ml. de éter anhidro. El éter se decanta directamen___
te sobre un Büchner a fin de prevenir las posibles pérdidas
del par.

Finalmente, el complejo se traspasa al Büchner, se lava con éter anhidro adicional, se tapa fuertemente con un tapón de goma y se seca por succión hasta que se alcanza la temperatura ambiente.

Ciclopentanación del ciclohexenol-2.

A una mezcla bien agitada de 200ml. de éter anhidro y 27gr. (0'46 moles) de par zinc-cobre, se añaden 102gr. (0'38 moles) de ioduro de metileno. La mezcla se calienta hasta que comienza una reacción espontánea, evidenciada por el continuo reflujo del éter cuando se retira la calefacción.

El matraz que contiene la mezcla de reacción, se introduce en un baño de agua cuya temperatura se mantiene a 35°C y la mezcla se agita durante 30 minutos. Se añade, seguidamente a ésta mezcla a reflujo, una solución de 20gr. (0'18 moles) de ciclohexenol-2 en 40ml. de éter anhidro en un período de 20 minutos. La temperatura del baño se sube a 38°C y la mezcla se agita a reflujo durante 1 hora adicional.

Se enfría el conjunto hasta alcanzar la temperatura ambiente y se añade una disolución saturada de cloruro amónico (unos 50ml.) hasta que las sales inorgánicas complejas precipitan en el fondo del matraz de reacción. Se separa la solución etérea en un embudo de decantación y las sales inorgánicas precipitadas se lavan con dos porciones de 150ml. de éter. La solución etérea combinada se extrae con 4 porciones de 100ml. de disolución saturada de carbonato potásico y con 2 porciones de

100ml. de disolución saturada de sal. La solución etérea se se_ ca sobre sulfato magnésico anhidro y el éter se elimina a 40mm. de presión.

El aceite residual se añade, en atmósfera de nitróge_ no, a 75ml. de disolución saturada de metóxido sódico en meta_ nol y la solución resultante se deja en reposo durante 24 horas.

Se añaden 500ml. de éter a la solución metanólica y se lava el conjunto con disolución saturada de sal hasta que los lavados no dan pH alcalino. La solución etérea se seca con sulfato magnésico anhidro y el éter y el metanol se secan a pre_ sión reducida.

P.ebull. (bibliog.) : $74-5^{\circ}\text{C}/10\text{mm.}$ (57%); $n_D^{25} = 1.4765$.

P.ebull. (pract.) : $72-3^{\circ}\text{C}/9\text{mm.}$ (50%).

I.R. (ν_{CCl_4}) : 3060(m), 1640(d), 1040(f), 1000(m) cm^{-1} .

Obtención de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (5).

Se enfría una solución de 9gr. (0.071 moles) de bici_ clo-(4,1,0)-heptanol-2 en 200ml. de acetona destilada de perman_ ganato, a -25°C y se añade con agitación, en un período de 5 mi_ nutos una solución de 20ml. (0.052 moles) de trióxido de cromo (preparada a partir de 26.72gr. de trióxido en 23ml. de ácido sulfúrico concentrado y diluyendo hasta 100ml. con agua destila_ da). Se pasa nitrógeno a través de los reactivos antes y duran_ te la reacción.

Una vez terminada la adición, se agita el conjunto du_ rante 5 minutos y a continuación se agregan 10ml. de metanol pa_ ra

ra reducir el exceso de trióxido de cromo. Se decanta la solución de las sales de cromo precipitadas y éstas se lavan con 2 porciones de 150ml. de acetona. Se elimina la acetona en un rotavapor, se disuelve el residuo en éter y se lava ésta disolución 2 veces con solución saturada de cloruro sódico, secándose a continuación con sulfato magnésico anhidro.

El éter se elimina a presión reducida y el aceite remanente se destila, obteniéndose 6'7gr. (76%) de biciclo-(4,1,0)-heptanona-2.

P.ebull. (bibliog.) : $85^{\circ}\text{C}/10\text{mm}$. (76%).

P.ebull. (pract.) : $82-3^{\circ}\text{C}/9\text{mm}$. (72%).

Espectros IR, RMN y Masas : ver Parte Espectroscópica

Purificación de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2.

Dada la proximidad de los puntos de ebullición correspondientes a los precursores de la norcaranona, resulta muy difícil su purificación por destilación.

En cuanto a ensayos cromatográficos, resultaron infructuosos los realizados en capa fina en las diversas condiciones que se ensayaron.

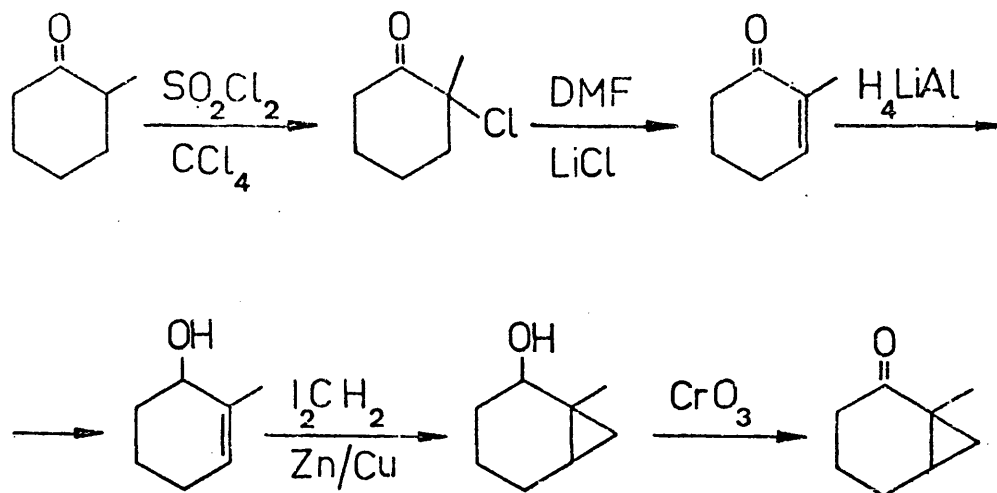
La cromatografía en fase gaseosa resultó ser la técnica más adecuada para la purificación de ésta cetona. Las mejores condiciones encontradas son las siguientes :

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21, con columnas de adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% de Chromosorb

P-AE/DNCS (60-80); dimensiones: 2x3'x3/8". Temperatura de la columna: 140⁰C; temperaturas de la cámara de inyección, líneas y FID: 170⁰C. Presión de portador (N₂): 1'4Kg/cm².

III.2.- Preparación de la 1-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2(II)

Esta síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el es__
quema de reacciones que a continuación se expone :



Obtención de la 2-cloro-2-metilciclohexanona (6).

Se colocan, en un matraz de tres litros con tres bo__
cas, un agitador mecánico con paletas de vidrio, un embudo de
adición y un tubo de salida conectado a una trampa para la ab__
sorción de gases.

Se carga el matraz con una solución de 224gr. (2 mo__
les) de 2-metilciclohexanona en 1 litro de tetracloruro de car__
bono seco. A continuación se añade desde el embudo de adición,
durante 1 hora, con agitación, una solución de 179ml. (297gr.
2'2 moles) de cloruro de sulfurilo en 300ml. de tetracloruro
de carbono seco. Se produce una reacción ligeramente exotérmi__

ca que se nodera mediante un baño de agua fría. Después que la adición se ha completado, se continúa la agitación durante 2 horas. La solución amarilla se lava sucesivamente con 3 porciones de 500ml. de agua, con 2 porciones de 200ml. de disolución saturada de bicarbonato sódico y con 1 porción de 200ml. de disolución saturada de sal, secándose a continuación sobre sulfato magnésico anhidro.

Se elimina el disolvente por destilación a través de una columna Vigreux de 15cm., primero a presión atmosférica y finalmente a vacío. El residuo es satisfactorio para la preparación de la 2-metilciclohexanona-2. La destilación con columna, proporciona después de unas pequeñas cabezas, 243-248gr. de 2-cloro-2-metilciclohexanona $n_D^{25} = 1.4672$, $d_4^{25} = 1.088$.

P.ebull. (bibliog.) : $94-6^{\circ}\text{C}/27\text{mm}$. (83-5%).

P.ebull. (pract.) : $92-3^{\circ}\text{C}/25\text{mm}$. (95%).

I.R. (ν_{film}) : 1715(mf), 1442(m), 1370(m), 780(f), 760(f) cm^{-1}

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 2'5-1'7 (multiplete, 8H metilénicos); 1'57 (singlete, 3H $\text{CH}_3\text{-C-Cl}$) ppm.

Es conveniente purificar el cloruro de sulfurilo antes de usarlo, ya que se hidroliza con mucha facilidad(7).

La 2-cloro-2-metilciclohexanona si bien es un producto estable, cuando no se vaya a usar durante un período largo debe guardarse en un frasco tapado sobre un poco de óxido magnésico.

Obtención de la 2-metilciclohexenona-2 (6).

En un matraz de 3 litros con 3 bocas, se colocan : un agitador de alambre Hersberg, un termómetro y un tubo conectado a una bala de nitrógeno. Se carga el matraz con 26gr. de cloruro de litio, 256gr. de DMF y el crudo de 2-cloro-2-metilciclohexanona preparada como se ha descrito anteriormente a partir de 112gr. de 2-metilciclohexanona.

Se comienza la agitación, se expulsa el aire con nitrógeno y el matraz se mantiene inmerso en un baño de aceite a 100°C. La temperatura de la mezcla de reacción alcanza 100°C en 10 minutos, sube a 112°C y regresa a 105°C en otros 25 minutos.

A continuación, se enfría la mezcla y se agregan 1 litro de éter y 1 litro de ácido sulfúrico al 5% agitándose vigorosamente el conjunto durante 4 horas a fin de hidrolizar la DMF. Se separa la capa acuosa, se satura con cloruro sódico y se extrae con 4 porciones de 150ml. de éter. Estos extractos se combinan con la capa original de éter, se lavan con disolución saturada de cloruro sódico y se secan finalmente con sulfato magnésico anhidro.

El éter se elimina mediante destilación a través de una columna Vigreux de 15cm., recogiendo la fracción de destilado a 79-107°C/20mm. El producto obtenido anteriormente se redestila lo cual proporciona 2-metilciclohexenona-2 pura.

P.ebull. (bibliog.) : 83-83.5°C/35mm. (42-45%).

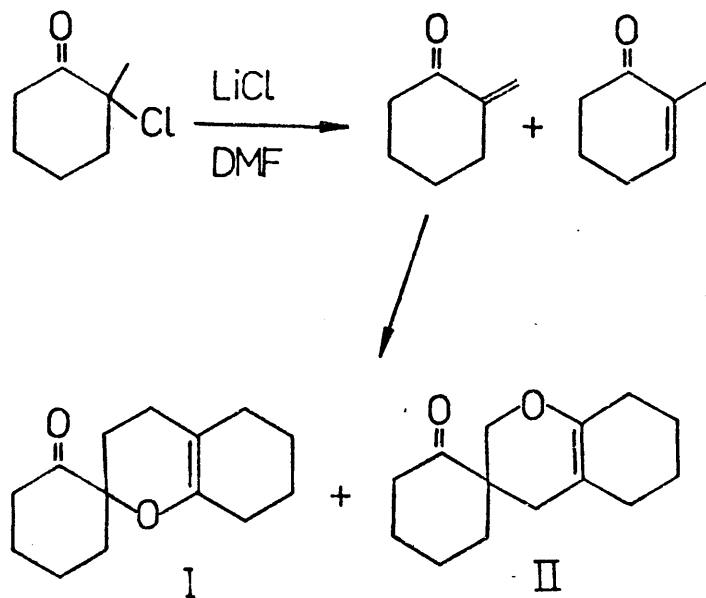
P.ebull. (pract.) : 79-81°C/25mm. (53%).

I.R. (ν_{film}) : 1670(mf), 1635(m), 1155(m), 900(m), 880(m)cm⁻¹.

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 7-6'7 (multiplete, 1H olefínico); 2'65-1'7 (multiplete, 9H) ppm.

Nosotros, en lugar de cloruro de litio, hemos empleado fluoruro de litio; con éste reactivo la velocidad de eliminación es mayor, lo que se traduce en un aumento del rendimiento de la reacción de casi un 10%.

La causa de que el rendimiento de ésta reacción sea pequeño, estriba en la formación simultánea de la 2-metilênciclohexanona, la cual se dimeriza instantáneamente a temperatura ambiente siguiendo un proceso Diels-Alder (8):



Se obtiene una u otra estructura, según la orientación relativa del dieno y del filodieno. Los resultados de los análisis espectroscópicos realizados con el dímero, no nos perten

miten discernir con seguridad absoluta entre las dos estructu__
ras posibles, aunque la II parece ser la más probable.

Obtención del 2-metilciclohexenol-2 (3)

A una mezcla bien agitada de 1'5gr. (0'033 moles) de
hidruro de litio y aluminio en 70ml. de éter anhidro, se añade
durante un período de 30 minutos, una solución de 10gr. de 2--
metilciclohexenona-2 en 20ml. de éter.

La mezcla se agita a reflujo durante 2 horas. A con__
tinuación, la mezcla se enfría y se añade una solución de 10gr
de metanol en 10ml. de éter. Cuando el suave reflujo decrece,
se añade disolución saturada de cloruro amónico hasta que las
sales precipiten. Se decanta la solución etérea y las sales se
lavan por decantación con 2 porciones de 50ml. de éter.

Se secan los extractos etéreos, se evapora el éter y
se destila el producto : se obtienen 25gr. de 2-metilciclohexe__
nol-2 $n_D^{25} = 1'4816$.

P.ebull. (bibliog.) : 76-8°C/18mm. (82%).

P.ebull. (pract.) : 69-70°C/10mm. (70%).

I.R. (γ_{film}) : 3020(d), 1650(d), 1370(d), 1147(m), 975(f), 940
(f), 800(f) cm^{-1} .

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 5'65-5'4 (señal ancha, 1H olefínico); 4'1-3'7
(señal ancha, 1H alcohólico); 2'2-1'2 (multi__
plete, 10 H). La señal a 4'1-3'7 ppm desapare__
ce al agitar con D₂O.

Obtención del 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanol-2 (3,4).

Usando el procedimiento descrito para el biciclo-(4,1,0)-heptanol-2, a partir de 18gr. (0'16 moles) de 2-metilciclohexanol, 85gr. (0'34 moles) de yoduro de metileno y 23gr. (0'36 moles) de par zinc-cobre en 200ml. de éter, se obtuvieron 10gr. de 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanol-2. $n_D^{25} = 1'4784$.

P.ebull. (bibliog.) : 68-70°C/10mm. (50%).

P.ebull. (pract.) : 70°C/10mm. (54%).

I.R. (ν_{film}) : 3055(d), 1370(d), 1035(f), 910(m), 830(m), 760(m) cm^{-1} .

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 1'9-0'6 (multiplete, 12H); 0'42 (singlete, 1H ciclopropánico); 0'29 (duplete, 1H ciclopropánico) ppm.(9).

Obtención de la 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (5).

Usando el procedimiento descrito para la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2, a partir de 5gr. (0'04 moles) de 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanol-2 en 150ml. de acetona y 12ml. (0'03 moles de solución oxidante, se obtienen 4gr. de 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2. $n_D^{25} = 1'4814$.

P.ebull. (bibliog.) : 85°C/10mm. (85%).

P.ebull. (pract.) : 86-7°C/11mm. (80%).

Espectros IR, RMN y Masas: ver Parte Espectroscópica.

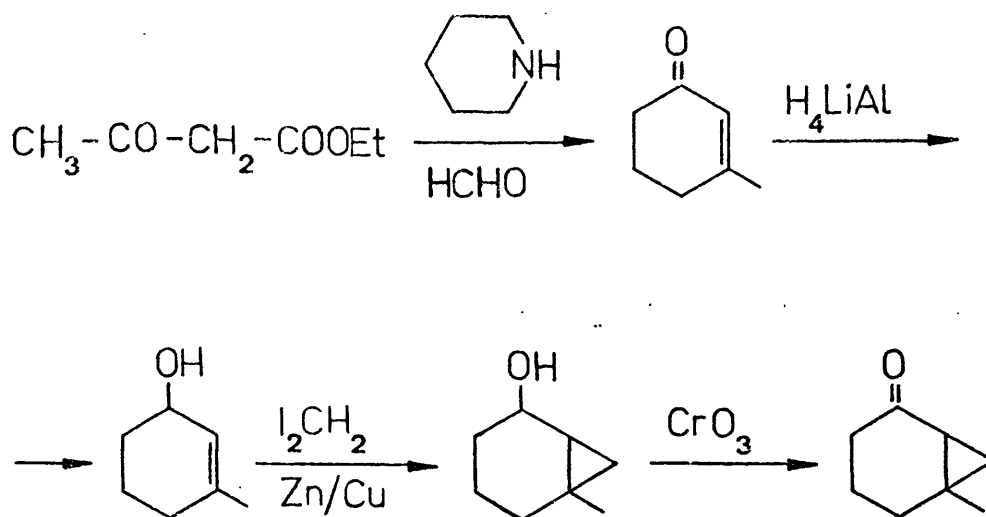
Purificación de la 1-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2.

La cromatografía en fase gaseosa, resultó ser la técnica más adecuada para la purificación de éste cetona. Las mejores condiciones encontradas son las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21, con columnas de adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% de Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones: 5x3'x3/8"). Temperatura de la columna 170°C; temperaturas de la cámara de inyección, líneas y FID 170°C. Presión de portador (N₂): 1.4 Kg/cm².

III.3.- Preparación de la 6-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2 (III)

Esta síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el es__
quema de reacciones que a continuación se expone :



Obtención de la 3-metilciclohexenona-2 (10).

En un matraz de 1 litro con 2 bocas, provisto de re__
frigerante de reflujo y embudo de adición, se colocan 520gr. (4 moles) de acetilacetato de etilo y 150gr. (2 moles) de formal__
dehído al 40%. Se añaden, gota a gota y con agitación, 10ml. de piperidina en 50ml. de etanol. Se permite que la temperatura su__
ba hasta 30°C, pero conviene tener un baño de agua preparado, por si la temperatura subiera más. Después de completada la adi__
ción (sobre 1 hora), se deja una noche.

Se separa la capa superior de agua y se mezcla la ca__
pa aceitosa inferior con dos litros de ácido sulfúrico al 15% y la mezcla se mantiene a reflujo durante 15 horas. La disolución

se enfría y se neutraliza con hidróxido amónico, saturándose a continuación con sulfato amónico. La 3-metilciclohexenona-2 se extrae con éter y se seca con carbonato potásico anhidro. El éter se elimina a vacío y la cetona se destila obteniéndose 108 gr.

P. ebul. (bibliog.) : 195-202°C/760mm., 88-90°C/20mm. (81%).

P. ebul. (pract.) : 95°C/22mm. (76%).

I.R. (γ_{film}) : 3020(d), 1660(mf), 1628(m), 1378(m), 960(m),
880(m), 755(m) cm^{-1} .

R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 5'85-5'6 (multiplete, 1H olefínico); 2'6-1'8
(multiplete, 9H; la señal del CH_3 sale superpuesta con otras, en ésta zona, a 1'95) ppm.

La 3-metilciclohexenona-2 es sensible a la acción de la luz y debe guardarse en un frasco topacio. Debido a la polimerización se pierde, cada vez que se destila, del 10-15%.

Obtención del 3-metilciclohexenol-2 (3).

Usando el procedimiento descrito para el 2-metilciclohexenol-2, a partir de 4'5gr. (0'1 moles) de hidruro de litio y aluminio en 200ml. de éter anhidro y 30gr. (0'27 moles) de 3-metilciclohexenona-2 en 60ml. de éter anhidro, se obtuvieron 27gr. de 3-metilciclohexenol-2. $n_D^{25} = 1'4738$.

P. ebul. (bibliog.) : 83-5°C/20mm. (86%).

P. ebul. (prac.) : 80°C/15mm. (82%).

I.R. (ν_{film}) : 3040(d), 1640(d), 960(f), 908(m), 818(m) cm^{-1} .

N.M.R. (δ_{CCl_4}) : 5'6-5'3 (multiplete, 1H olefínico); 4'4-3'9 (multiplete, 2H $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$); 2'2-1'1 (multiplete, 9H) ppm.

Obtención del 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanol-2 (3,4).

Usando el procedimiento descrito para el biciclo-(4,1,0)-heptanol-2, a partir de 20gr. (0'18 moles) de 3-metilciclohexenol-2 en 40ml. de éter anhidro, 102gr. (0'38 moles) de ioduro de metileno y 27gr. (0'46 moles) de par zinc-cobre en 200ml. de éter anhidro, se obtuvieron 13gr. de 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanol-2, $n_D^{25} = 1'4765$.

P.ebull. (bibliog.) : 74-5°C/10mm. (57%).

P.ebull. (pract.) : 87°C/11mm. (57%).

I.R. (ν_{film}) : 3060(m), 1045(f), 1000(f), 960(f), 845(m) cm^{-1} .

Obtención de la 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (5).

Usando el procedimiento para la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2, a partir de 9gr. (0'071 moles) de 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanol-2 en 200ml. de acetona y 20ml. (0'052 moles) de solución oxidante, se obtuvieron 6'7gr. de 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2. $n_D^{25} = 1'4792$.

P.ebull. (bibliog.) : 85°C/10mm. (76%).

P.ebull. (pract.) : 83-4°C/9mm. (74%).

Espectros IR, RMN y Masas: ver Parte Espectroscópica.

Purificación de la 6-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2.

La cromatografía en fase gaseosa resultó ser la técnica más adecuada para la purificación de ésta cetona. Las mejores condiciones encontradas son las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% de Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones: 5x3'x3/8"). Temperatura de la columna 150°C; temperaturas de la cámara de inyección, líneas y FID 160°C. Presión de portador (N₂): 1'6 Kg/cm².

III.4.- Preparación del anhídrido trifluormetanosulfónico (11).

En un matraz de 500ml. con tres bocas, provisto de agitador mecánico de paletas y cabeza de destilación, se introducen 34gr. (0'225 moles) de ácido trifluormetanosulfónico. Se agragan 22'5gr. (0'16 moles) de pentóxido de fósforo, manteniendo enfriado en un baño de hielo y con agitación fuerte. Una vez concluída ésta adición, se retira el baño de hielo y se calienta la mezcla lentamente hasta 110°C en un baño de silicona. Mientras sube la temperatura, la masa de reacción llega a ser tan viscosa que no se puede agitar.

El anhídrido bruto destila, después de una primera fracción rica en óxidos de azufre, a 80-83°C y se recoge en un matraz enfriado con un baño de hielo. Cuando cesa de destilar, se cambia el matraz por un colector el cual se enfría sumergiéndolo en un vaso Dewar que contenga acetona y nieve carbónica (aprox. -70°C) y se hace un ligero vacío con lo que acaba de destilar todo el anhídrido. Se recogen unos 20-25gr. (63-79%). El anhídrido bruto se redestila con 5gr. de pentóxido de fósforo, obteniéndose unos 18-20gr. (60%) de anhídrido.

P.ebull. anhídrido : 81°C/760mm.

P.ebull. ácido : 164°C/760mm.

Es conveniente redestilar el anhídrido obtenido cada vez que se vaya a emplear en una síntesis de triflatos ya que posee una gran afinidad por el agua (hidrolizándose al ácido) y se descompone fácilmente. La descomposición parcial se aprecia porque toma un color que puede ir desde el amarillo hasta

el rojizo y porque al abrir el frasco o matraz que lo contiene
aparecen humos y olor a óxidos de azufre.

III.5.- Preparación de los triflatos de 1,3-cicloheptadienilo-1 y 1,3-cicloheptadienilo-2.

Reacción de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con anhídrido trifluormetanosulfónico (12).

En un matraz de 100ml. con dos bocas, provisto de agitador mecánico y embudo de adición, se pone una disolución de 2'8gr. (0'0242 moles) de biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 en 20ml. de cloruro de metileno seco y 2gr. de carbonato sódico anhidro. Se adiciona gota a gota y con agitación una disolución de 10'66 gr. (0'0378 moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico en 20 ml. de cloruro de metileno seco. Al adicionar se aprecia un suave reflujo del cloruro de metileno y un progresivo oscurecimiento de la mezcla de reacción.

Una vez que la adición ha concluido, se agita durante 30 minutos y se filtra para eliminar el carbonato sódico. Se lava el filtrado con 100ml. de disolución saturada fría de bicarbonato sódico y con 2 porciones de 100ml. de agua destilada y se seca sobre sulfato magnésico anhidro. El cloruro de metileno se elimina a presión reducida y el bruto de reacción se somete a una destilación de camino corto. Los triflatos destilan juntos a 60-5°C/0'05mm. (46%).

Espectros UV, IR, RMN y Masas: ver Parte Espectroscópica.

El tiempo de reacción se ha determinado mediante toma de muestras del seno de la reacción y posterior análisis cromatográfico.

topográfico de las mismas, en las siguientes condiciones :

Columna de Polifeniléter (10%) sobre Chromosorb P-AW/
DMCS (90%). Dimensiones: 1x2mx1/4" (Acero inox.). Temperatura de
la columna 110°C; temperatura de la cámara de inyección 130°C;
temperatura FID 200°C. Presión de portador (N₂): 2Kg/cm².

Reacción de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con ácido trifluorme-
tanosulfónico.

Se realiza de forma idéntica a la reacción anterior,
con excepción del anhídrido pues ahora usamos 20 gotas de ácido
trifluormetanosulfónico. El curso de la reacción se sigue del
mismo modo que en la síntesis de los triflatos siendo también i-
guales las condiciones de cromatografía empleadas.

Hemos comprobado que en medio ácido y en las mismas
condiciones de síntesis de sus correspondientes triflatos, la
biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 no sufre isomerización o reacción
de algún tipo.

Purificación de los triflatos de 1,3-cicloheptadienilo-1 y 1,3-
cicloheptadienilo-2.

La separación de los triflatos por destilación no es
posible ya que destilan juntos con la cetona de partida sin re-
accionar. Se intentó con resultado negativo, la separación en
cromatografía de columna; sin embargo, la cromatografía en fase
gaseosa resultó ser una técnica excelente para ésta separación.
Las condiciones en las que se llevó a cabo esta separación fue

con las siguientes :

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones: 2x3'x3/8"). Temperatura de la columna 90°C; temperatura del inyector 120°C; temperatura de las líneas y FID 130°C. Presión de portador (N₂): 1'4 Kg/cm².

También resultó positiva la separación con columnas de Carbowax; para éstas, las condiciones empleadas fueron las siguientes:

Carbowax 20M (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones : 3x3'x3/8"). Temperatura de la columna, cámara de inyección y FID 140°C. Presión de portador (N₂): 1'4 Kg/cm².

Fue necesario inyectar la mezcla de triflatos con bastante dilución, ya que a medida que la muestra era más rica en triflatos, el porcentaje de pirólisis en las columnas aumentaba. De todas maneras, aun inyectando los triflatos diluidos, la descomposición era apreciable por lo que cada dos o tres inyecciones se hizo necesario purgar las columnas.

III.6.- Preparación de los triflatos de 2-metil-1,3-ciclohepta--
dienilo-1 y de 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1.

Reacción de la 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con anhídrido
trifluormetanosulfónico.

Utilizando el procedimiento descrito para la reacción entre I y el anhídrido trifluormetanosulfónico, a partir de 3gr. (0'024 moles) de 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2, 10'14gr. (0'036 moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico y 4gr. (0'036 moles) de carbonato sódico anhidro, se obtuvieron (después de someterlos a destilación de camino corto) 4gr. (45%) de mezcla de los triflatos de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1 y de 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1 en una proporción relativa de 1:1. La reacción se ha seguido por cromatografía de gases, de una manera totalmente análoga a la descrita en III.5.

Espectros UV, IR, RMN y Masas: ver Parte Espectroscópica.

Reacción de la 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con ácido trifluormetanosulfónico.

Se realiza de forma idéntica a la empleada para la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2 (I). Hemos comprobado que como para (I), la 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 no sufre, en las condiciones de síntesis de sus correspondientes triflatos, isomerizaciones inducidas por ácido, de ningún tipo.

Purificación de los triflatos de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1
y de 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1.

La separación de los triflatos por destilación no es posible, ya que ambos destilan juntos con la cetona de partida sin reaccionar; sin embargo, la separación por cromatografía de gases demostró ser un método excelente para la separación de éstos triflatos. Las condiciones empleadas fueron las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Carbowax (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones : 3x3'x3/8"). Temperatura de la columna: 130°C; temperaturas de la cámara de inyección y FID: 130°C. Presión de portador (N₂): 1.6 Kg/cm².

Fue necesario inyectar la mezcla de triflatos con bastante dilución, ya que a medida que la muestra era más rica en triflatos, aumentaba el porcentaje de pirólisis en las columnas. De todas maneras, a pesar de inyectar los triflatos diluídos, la descomposición fue apreciable por lo que cada dos o tres inyecciones se hizo necesario purgar las columnas.

III.7.- Preparación del triflato de 4-metil-1,3-cicloheptadieni-
lo-1.

Reacción de la 6-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2 con anhídrido
trifluormetanosulfónico (12).

Usando el procedimiento descrito para los triflatos de la 2-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2, a partir de 0'54gr. (0'004 moles) de 6-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2, 2gr. (0'07 moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico y 1'5gr. (0'014 moles) de carbonato sódico anhidro, se obtuvo (después de destilación de camino corto) 1gr. (97%) del triflato de 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1. El triflato así obtenido tiene la pureza suficiente como para registrar sus espectros y hacer estudios solvolíticos pero a fin de estudiar sus diagramas de fragmentación por espectrometría de masas, fue purificado posteriormente por cromatografía en fase gaseosa.

La reacción de síntesis de éste triflato se ha seguido por cromatografía de gases, de una manera totalmente análoga a la empleada en los triflatos anteriormente descritos.

Espectros UV, IR, RMN y Masas: ver Parte Espectroscópica.

Reacción de la 6-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2 con ácido tri-
fluormetanosulfónico.

Se realiza de forma idéntica a la empleada para las cetonas anteriores. Hemos comprobado que, como en los casos anteriores, no existen isomerizaciones debidas a la presencia de ácidos

en las condiciones de síntesis de triflatos.

Purificación del triflato de 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1.

Como se ha indicado anteriormente, éste triflato puede obtenerse por destilación, con un grado de pureza lo suficientemente alto como para poder efectuar sin problemas sus solvolisis, espectros etc., pero para efectuar un estudio cuidadoso de su espectro de masas, la pureza debe ser máxima por lo que el triflato se sometió a una nueva purificación por cromatografía de gases. Las condiciones en las que se llevó a cabo ésta purificación fueron las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Carbowax (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones: 3x3'x3/8"). Temperaturas de la columna, cámara de inyección y FID: 140°C; presión de portador (N₂): 1'6 kg/cm².

En ésta separación se produce, como en los casos anteriores, algo de pirólisis (aunque en mucho menor grado) por lo que asimismo es conveniente purgar las columnas cada 7 u 8 inyecciones.

III.8.- Reacción de hidrogenación catalítica de una mezcla de los triflatos de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1 y de 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1 (13).

En un matraz de 100ml. con dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo y un tubo para borboteo de gases, se colocan 4gr. de mezcla de los triflatos en 50ml. de etanol del 96%. Se añade Ni Rancy W-2 y se burbujea hidrógeno a temperatura ambiente agitándose la mezcla magnéticamente.

El curso de la reacción se sigue por cromatografía de gases (Polifeniléter 170°C; cámara de inyección y FID 250°C). A las 6 horas han desaparecido casi por completo los picos correspondientes a los triflatos y la reacción se da por terminada.

La mezcla de reacción se filtra sobre Celita a fin de eliminar el azufre formado y el etanol se elimina casi completamente en un aparato de destilación normal provisto de una columna Vigreux de 40cm. El análisis por espectrometría de masas, del bruto resultante, dió los siguientes resultados: metilciclohepteno (10%), mezcla de etoximetilcicloheptanos (5%), mezcla de metilcicloheptadienos (2%), triflato de 2-metilcicloheptenilo-1 (6%), triflato de 2-metil-4-etoxicicloheptenilo-1 (72%) y otros (5%).

Espectros IR, RMN y Masas del triflato de 2-metil-4-etoxicicloheptenilo-1: ver Parte Espectroscópica.

Preparación del Ni Rancy tipo W-2 (14).

El Ni Rancy se preparó añadiendo pequeñas porciones de

aleación Ni-Al (50%) sobre una disolución de hidróxido sódico (preparada a partir de 127gr. de NaOH y 500ml. de agua destilada) contenida en un matraz de dos litros equipado con agitador y enfriado con baño de hielo a 10°C. Se añaden en total 100gr. de aleación, de forma que la temperatura no alcance los 25°C. Cuando se ha añadido toda la aleación (lo que requiere aproximadamente 1 hora), se para la agitación, se quita el baño de hielo y se deja a temperatura ambiente.

Cuando el desprendimiento de hidrógeno se hace lento, se coloca en un baño de vapor, manteniéndolo en él hasta que el hidrógeno se vuelve a desprender lentamente (unas 8 o 10 horas). Al comienzo de éste período hay que tener cuidado de no calentar demasiado rápidamente a fin de evitar la formación de espumas. El volumen se mantiene constante añadiendo agua destilada cuando sea necesario. Finalizada la calefacción, se decanta la solución, se añade agua destilada hasta el volumen original, se agita, se deja reposar y se decanta otra vez.

Se pasa el Ni a un matraz de 1 litro con agua destilada y se vuelve a decantar. Se añade una solución de 17gr. de NaOH en 170ml. de agua destilada, se agita y se vuelve a decantar. Se lava hasta que las aguas de lavado tengan pH neutro (30 a 40 lavados). Se lava después tres veces con etanol del 95% y a continuación tres veces más con etanol absoluto.

III.9.- Solvolisis de los triflatos de 1,3-cicloheptadienilo-1,
2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, 2-metil-1,4-ciclohepta-
dienilo-1 y 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1.

Solvolisis del triflato de 1,3-cicloheptadienilo-1.

En una ampolla de vidrio de unos 15ml. de capacidad se ponen 0'116gr. (0'00048 moles) de triflato, 0'096gr. (0'00096 moles) de trietilamina y 15ml. de MeOH acuoso del 60%. La ampolla se introduce en un baño de silicona termostatzado a 100°C durante 2 días. Se abre la ampolla, se vierte su contenido en un erlenmeyer y se satura con cloruro sódico; el pH de la mezcla después de la solvolisis debe de ser 9'8-10'3.

La disolución hidroalcohólica saturada se extrae con 2 porciones de 50ml. de éter, se lava dos o tres veces con agua destilada a fin de eliminar el exceso de trietilamina y se seca con sulfato magnésico anhidro. Una vez seca, se elimina parcialmente el éter y se analiza por cromatografía de gases en las condiciones siguientes: Adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones: 5x3'x3/8"). Temperatura de la columna 130°C; temperaturas de la cámara de inyección y FID 140°C; presión de gas portador (N₂) 1'6 Kg/cm². Dicho análisis arroja un 25% de cicloheptenona-4, 35% de triflato sin solvolizar, aproximadamente un 10% de metoximetilcicloheptadienos, 15% de cicloheptatrieno (producto de eliminación) y 15% de otros productos. La cicloheptenona-4 y el triflato de 1,3-cicloheptadienilo-1 sin solvolizar se han separado por cromatografía en fase gaseosa según las condiciones anteriormente citadas para el a

análisis cromatográfico de la mezcla. La naturaleza de los productos anteriormente citados se ha determinado por espectrometría de masas.

Espectros IR, RMN, UV y Masas de la cicloheptenona-4: ver Parte Espectroscópica.

Solvólisis del triflato de 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1.

Se lleva a cabo de forma idéntica a la empleada en la solvolisis del triflato de 1,3-cicloheptadienilo-1, a partir de 0'1165gr. (0'000455 moles) de triflato, 0'1gr. (0'00099 moles) de trietilamina y 15ml. de MeOH acuoso del 60%.

La mezcla de solvolisis se analiza por cromatografía de gases en las siguientes condiciones: Adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones : 5x3'x3/8". Temperaturas de la columna, cámara de inyección y FID 160°C; presión de gas portador (N₂): 1'6 kg/cm². Dicho análisis arroja un 60% de 4-metilcicloheptenona-3, 10% de 4-metilcicloheptenona-4, 22% de metilcicloheptatrienos (productos de eliminación), 3% de 1-metoxi-4-metil-1,3-cicloheptadieno y 5% de otros productos. La 4-metilcicloheptenona-3 y la 4-metilcicloheptenona-4 se han separado por cromatografía en fase gaseosa según las condiciones anteriormente citadas para el análisis cromatográfico de la mezcla. La naturaleza de los productos anteriormente citados se ha determinado, por espectrometría de masas.

Espectros UV, IR, RMN y Masas de la 4-metilcicloheptenona-3 e IR de la 4-metilcicloheptenona-4 : ver Parte Espectros

cópica.

Solvólisis del triflato de 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1.

Se lleva a cabo de forma idéntica a la empleada en los triflatos anteriores, a partir de 0'1102gr. (0'00043 moles) de triflato, 0'0868gr. (0'0008602 moles) de trietilamina y 15ml. de MeOH acuoso del 60%.

La mezcla de solvolisis se analiza por cromatografía de gases en las siguientes condiciones: Adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DHCS (60-80); dimensiones: 5x3'x3'/8". Temperaturas de la columna, cámara de inyección y FID: 140 °C; presión de portador (N_2): 1'4 Kg/cm². Dicho análisis arroja un 75% de 2-metilcicloheptenona-4, 18% de 2-metilcicloheptenona-3, aproximadamente 5% de metilcicloheptatrienos (productos de eliminación) y 2% de otros productos. La naturaleza de los productos anteriormente citados se ha determinado por espectrometría de masas. La 2-metilcicloheptenona-3 y la 2-metilcicloheptenona-4 se han separado por cromatografía en fase gaseosa según las condiciones anteriormente citadas para el análisis cromatográfico de la mezcla.

Espectros UV, IR y Masas de la 2-metilcicloheptenona-3 y la 2-metilcicloheptenona-4: ver Parte Espectroscópica.

Solvólisis del triflato de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1.

La solvolisis de éste triflato se ha realizado en tres condiciones distintas:

a) Relación molar base/triflato de 2/1.

Se lleva a cabo según el método operatorio tipo a partir de 0'1098gr. (0'000429 moles) de triflato, 0'0866gr. (0'000858 moles) de trietilamina y 15ml. de MeOH acuoso del 60%.

La mezcla de solvolisis se analiza por cromatografía de gases en las siguientes condiciones: Adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60-80); dimensiones: 5x3'x3/8". Temperatura de la columna: 140°C; temperaturas de la cámara de inyección y FID: 160°C; presión de portador (N₂): 1'4 Kg/cm². Dicho análisis arroja un 57% de 2-metilcicloheptenona-2, aproximadamente 12% de metilcicloheptatrienos (productos de eliminación), aproximadamente 8% de metoxometilcicloheptadienos y un 23% de otros productos. La naturaleza de los productos anteriormente descritos se ha determinado por espectrometría de masas. La 2-metilcicloheptenona-2 se ha separado por cromatografía en fase gaseosa según las condiciones anteriormente citadas para el análisis cromatográfico de la mezcla.

Espectros UV, IR, RMN y Masas de la 2-metilcicloheptenona-2: ver Parte Espectroscópica.

b) Relación molar base/triflato de 1/1.

Se lleva a cabo según el método operatorio tipo a partir de 0'0196gr. (0'0000765 moles) de triflato, 0'0077gr. (0'0000765 moles) de trietilamina y 15ml. de MeOH acuoso del 60%.

La mezcla de solvolisis se analiza por cromatografía de gases en las siguientes condiciones: Polifeniléter (10% sobre 90% Chromosorb P-AW/DMCS (80-100); dimensiones 1x2mx1/4". Tempe__

ratera de la columna: 110°C ; temperatura de la cámara de inyección: 140°C ; temperatura del FID 250°C ; presión de gas portador (N_2): $2\text{Kg}/\text{cm}^2$. Dicho análisis arroja un 30% de 2-metilcicloheptenona-3, 18% de 2-metilcicloheptenona-2, aproximadamente un 8% de metilcicloheptatrienos (productos de eliminación), aproximadamente 6% de metoximetilcicloheptadienos y 38% de otros productos.

c) Sin base.

Se lleva a cabo según el método operatorio tipo a partir de 0'0192gr. (0'000075 moles) de triflato y 15ml. de MeOH acuoso del 60%.

La mezcla de solvolisis se analiza por cromatografía de gases en las mismas condiciones que en el apartado anterior. Dicho análisis arroja un 45% de 2-metilcicloheptenona-2, aproximadamente 11% de metilcicloheptatrienos (productos de eliminación), aproximadamente 12% de metoximetilcicloheptadienos y 32% de otros productos.

III.10.- Bibliografía.

- (1) Vogel A.I.
"Practical Organic Chemistry" p. 243-4., LONGMANS, LONDON
(1956).
- (2) Otzet L., Pascual J. y Sistaré J.
An. Quim., B.-9-10, 965 (1966).
- (3) Dauben W.G. y Berezin G.H.
J. Am. Chem. Soc., 85, 468 (1963).
- (4) Shank S. y Shechter H.
J. Org. Chem., 24, 1825 (1969).
- (5) Dauben W.G. y Berezin G.H.
J. Am. Chem. Soc., 89, (14), 3449 (1967).
- (6) Warnhoff E.W., Martin D.G. y Johnson W.S.
Org. Synth., Vol. 37. p. 8-12 (1963).
- (7) Vogel A.I.
"Practical Organic Chemistry" p. 189. LONGMANS, LONDON
(1956).
- (8) Warnhoff E.W. y Johnson W.S.
J. Am. Chem. Soc., 75, 496 (1953).
- (9) Dauben W.G. y Todd W.
J. Org. Chem., 32 (10), 2976-9 (1967).
- (10) Natelson S. y Gottfried S.P.
J. Am. Chem. Soc., 61, 1602 (1939).

(11) Burdon J., Farazmand I., Stacey H. y Tatlow J.C.

J. Chem. Soc., 2574 (1957).

(12) Dueber T.E., Stang P.J. Pfeifer W.D., Summerville R.H.,

Hummel K., Bocher S. y Hanack M.

Angew. Chem. Internat. Edit., 9, 521 (1970).

(13) Caspi E., Cullen E. y Grover P.K.

J. Chem. Soc., 212 (1963).

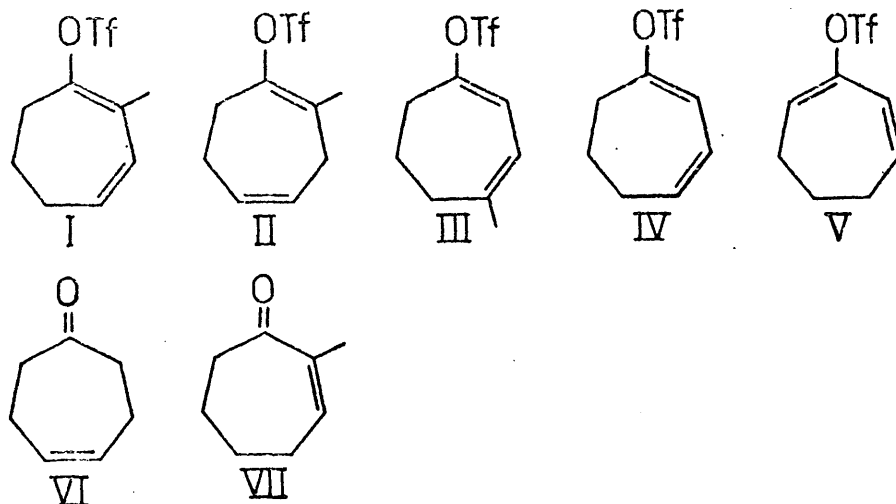
(14) Mozingo R.

Org. Synth. Coll., 21, 15 (1945).

PARTE ESPECTROSCOPICA

IV.1.- Espectroscopia Ultravioleta.

Se han registrado los espectros ultravioletas de los siguientes productos:



Todos los espectros se han registrado en un espectrofómetro Perkin-Elmer 124, con células de 1cm. de espesor y en etanol UVASOL como disolvente. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

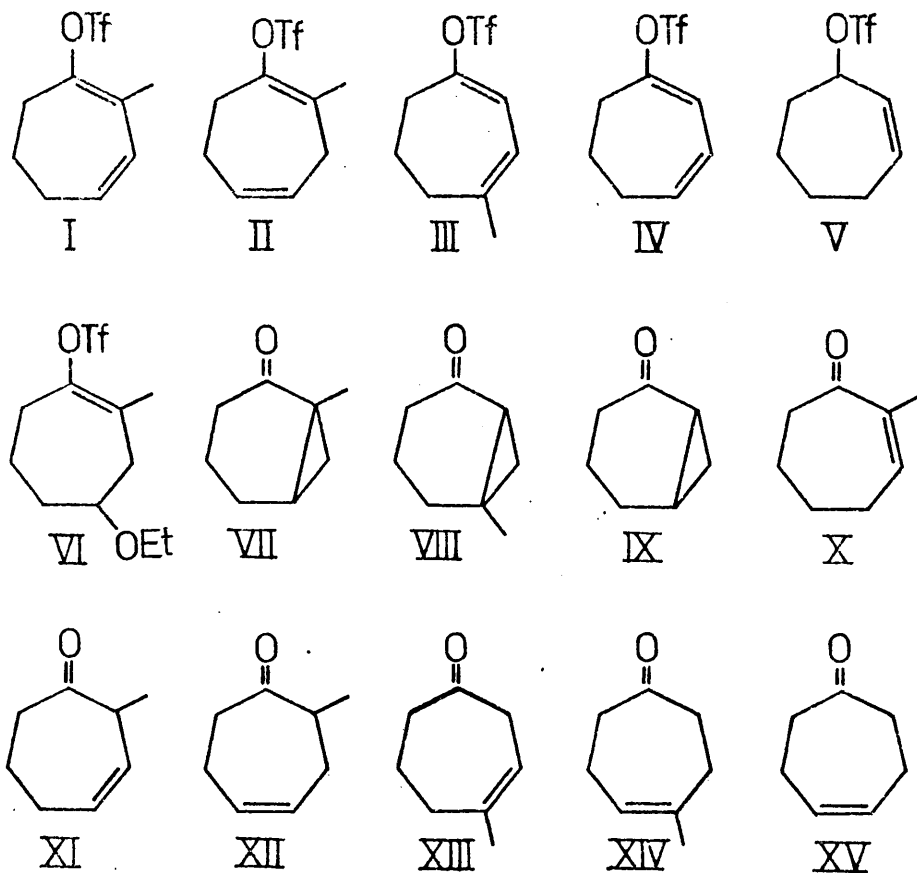
	$\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*} \text{ (m}\mu\text{)}$	$\epsilon_{\pi \rightarrow \pi^*}$	$\lambda_{n \rightarrow \pi^*} \text{ (m}\mu\text{)}$
I	243	3000	
II	---	----	
III	255	8000	
IV	248	10000	
V	244	7000	
VI			280
VII	240	7000	278

Estos datos nos han servido para establecer la estructura diénica de los triflatos I, III, IV y V por comparación con los del cicloheptadieno ($\lambda_{\text{max}}^{\text{et}}$ 248 $m\mu$; ϵ 7500) y con los de compuestos análogos (1). El triflato II no presentó absorción en la misma zona que sus isómeros I, III, IV y V ya que posee la estructura de un dieno 1-4.

La cetona VII presenta una banda a 240 $m\mu$, en consonancia con los cálculos obtenidos empleando las conocidas tablas de Woodward (237 $m\mu$); VI absorbe a 280 $m\mu$, resultado concordante con los datos encontrados en la bibliografía (2).

IV.2.- Espectroscopia Infrarroja.

Se han registrado los espectros infrarrojos de los siguientes productos:



Todos los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 257. Asimismo, todos se han llevado a cabo en disolución de CCl_4 , en células de NaCl de 0.1 mm. de camino óptico, excepto los productos VII, VIII y IX cuyos espectros se han registrado entre cristales.

Las bandas más características de los compuestos I, II, III, IV, V y VI se recogen en la tabla 2.

Tabla 2

		I	II	III	IV	V	VI
Bandas de grupos funcionales	-O-SO ₂ -CF ₃	$\nu_S(SO_2)$	1245 (f)	1240 (f)	1238 (m) 1250 (m) duplete	1250 (f)	1248 (f)
		$\nu_{AS}(SO_2)$	1410 (mf)	1410 (mf)	1420 (mf)	1420 (mf)	1415 (mf)
		$\nu(C-F)$	1215 (mf)	1212 (mf)	1212 (mf)	1212 (mf)	1210 (mf)
		$\nu(C-O)$	1180 (mf)	1145 (mf)	1145 (mf)	1150 (mf)	1146 (mf)
		$\nu_{AS}(C-O-C)$					1115 (f)
	Et O						
Bandas de esqueleto	C-C-C-C	1700 (d) 1670 (m) 1620 (d)	1710 (m) 1690 (m) 1655 (d)	1710 (d) 1670 (m) 1635 (d)	1670 (m) 1627 (m)	1652 (m) 1630 (d)	
	C=O						1700 (d) 1603 (d)
	C-CH ₃	1380 (m)	1375 (m)	1377 (m)			1377 (m)
	C-H	3005 (m)	3010 (m)	3010 (d)	3018 (m)	3020 (d)	
		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
NUMERO DE ORDEN							

El grupo triflato posee 4 bandas muy características tanto por su posición como por su intensidad; dichas bandas, aunque son muy útiles para comprobar la existencia o no de triflato, no lo son para obtener datos acerca de su naturaleza estructural.

La zona de la que quizás se obtenga mayor información es la de tensión de los dobles enlaces $C=C$; la existencia de varias bandas en dicha zona indica que la molécula posee, cuando menos, un doble enlace (1, 3); su intensidad puede darnos idea sobre si alguno de los carbonos olefínicos soporta o no al grupo triflato.

Del estudio de los espectros infrarrojos de los compuestos I, II, III, IV, V y VI podemos deducir las siguientes conclusiones:

1a: Todos ellos poseen el agrupamiento $-OTf$ en su molécula.

2a: Poseen dobles enlaces; el ciclopropano que poseían las cetonas de partida, ha desaparecido.

3a: El metilo que poseían las cetonas de partida, se conserva en sus correspondientes triflatos.

4a: El compuesto VI posee un grupo etoxi en su molécula.

Las bandas más características de los compuestos VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV y XV se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3

Bandas funcionales		VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
		$\nu_{(C=O)}$	1670(mf)	1682(mf)	1690(mf)	1665(mf)	1710(mf)	1705(mf)	1710(mf)	1709(mf)
Bandas de esqueleto	$\nu_{(ciclón.)}$	3060(d)	3010(d) 3080(d)	3010(d) 3080(f)						
	esqueleto ciclón.	905(f)	932(m)	935(f)						
	$\nu_{(C=C-H)}$				3010(d)	3020(m)	3020(m)	3010(d)	3010(d)	3020(m)
	$\nu_{(C=C)}$				1635(d)	1670(d)	1655(d)	1665(m)	1665(d)	1670(d)
	$\int_{(CH_3-C)}$	1350(f)	1390(m)	1375(m)	1370(m)	1370(m)	1375(m)	1378(m)	1375(m)	
NUMERO DE ORDEN		I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13	I-14	I-15

Los compuestos VII, VIII y IX son las cetonas bicíclicas de partida; todas ellas presentan una fuerte banda carbonílica en una zona comprendida entre 1670 y 1700 cm^{-1} ; la posición de ésta banda es intermedia entre la de cetonas saturadas y la de cetonas α - β no saturadas, debido a la conjugación existente entre el anillo ciclopropánico y el grupo carbonilo (4,5).

Los compuestos X a XV son las cetonas de solvolisis de los triflatos I a V; la naturaleza de éstos ha sido de gran ayuda para la elucidación estructural de sus productos de solvolisis aportando datos que se exponen con detalle en la Parte Teórica (ver solvolisis de los triflatos).

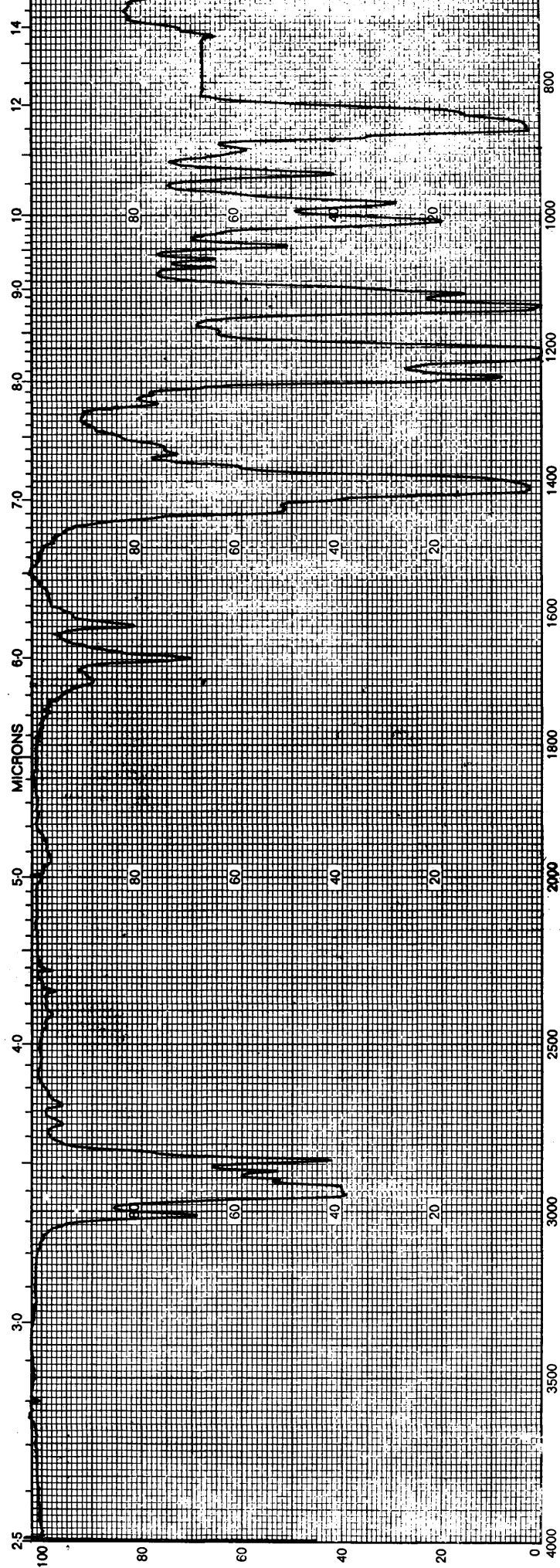
Del estudio de los espectros infrarrojos de los compuestos VII a XV, podemos sacar las siguientes conclusiones:

- 1) Los compuestos VII, VIII y IX son las cetonas bicíclicas de partida; todas ellas presentan una banda carbonílica fuerte entre 1670 y 1700 cm^{-1} . Los espectros infrarrojos de los compuestos antes mencionados coinciden con los datos encontrados en la bibliografía (6).
- 2) El compuesto X se trata de una cetona conjugada con un doble enlace y presenta un grupo metilo. De sus espectros UV e IR se deduce que se trata de la 2-metilcicloheptenona-2.
- 3) Los compuestos XI, XIII y XIV son cetonas no conjugadas, que poseen un doble enlace y un grupo metilo. La comparación del espectro de XIV con los datos encon

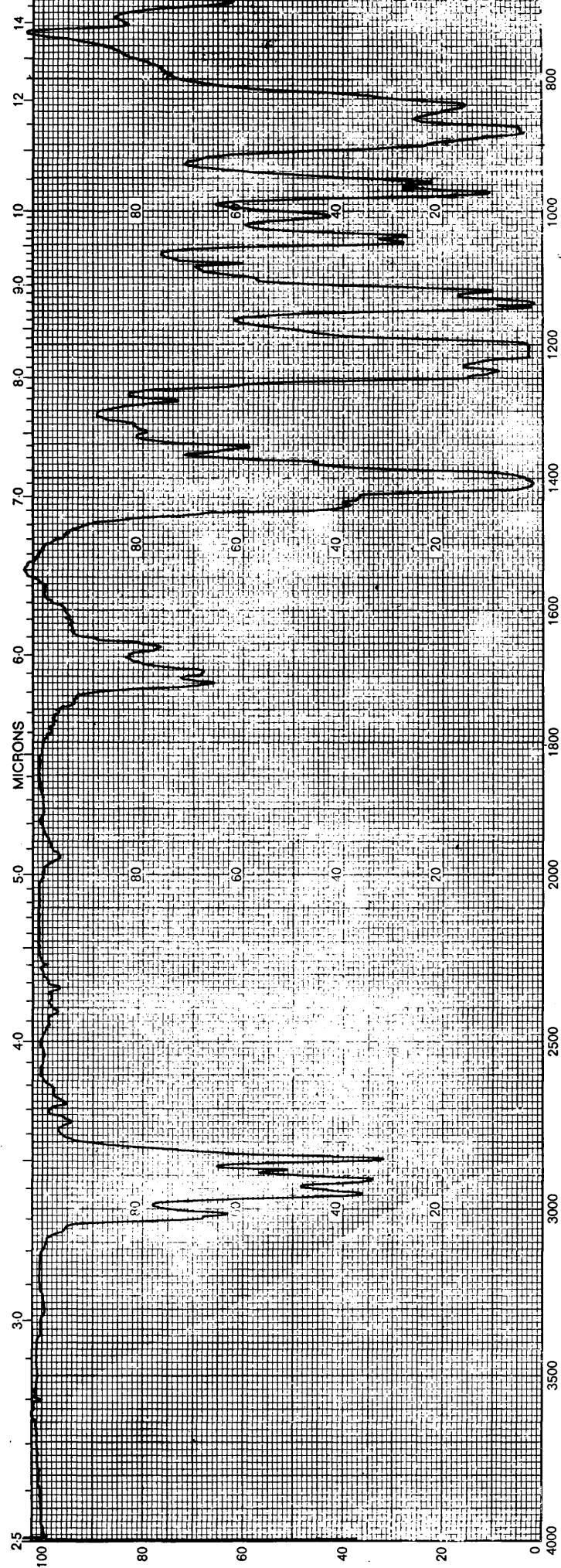
trados en la bibliografía (7,8,9), lleva a asignar para XIV como la 4-metilcicloheptenona-4.

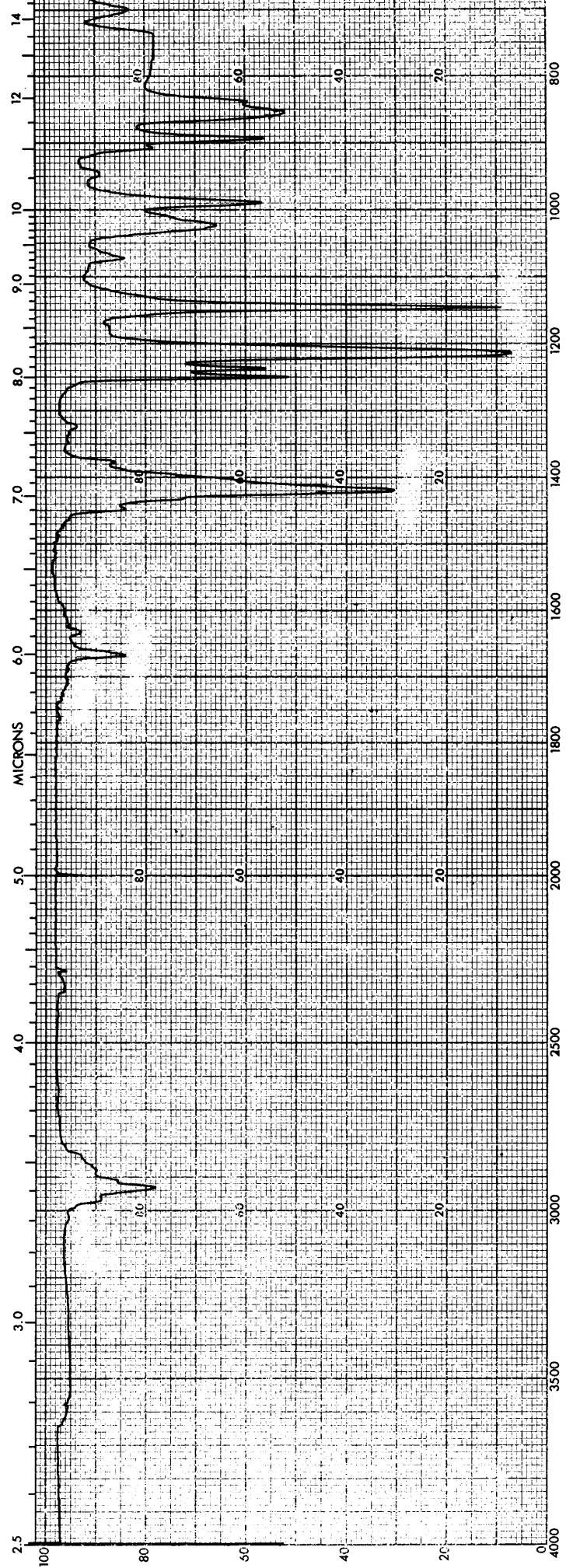
- 4) Los espectros infrarrojos de los productos XII y XV coinciden con los descritos en la bibliografía para la 2-metilcicloheptenona-4 y cicloheptenona-4 respectivamente.

A continuación, se recogen los espectros infrarrojos de los productos I a XV.

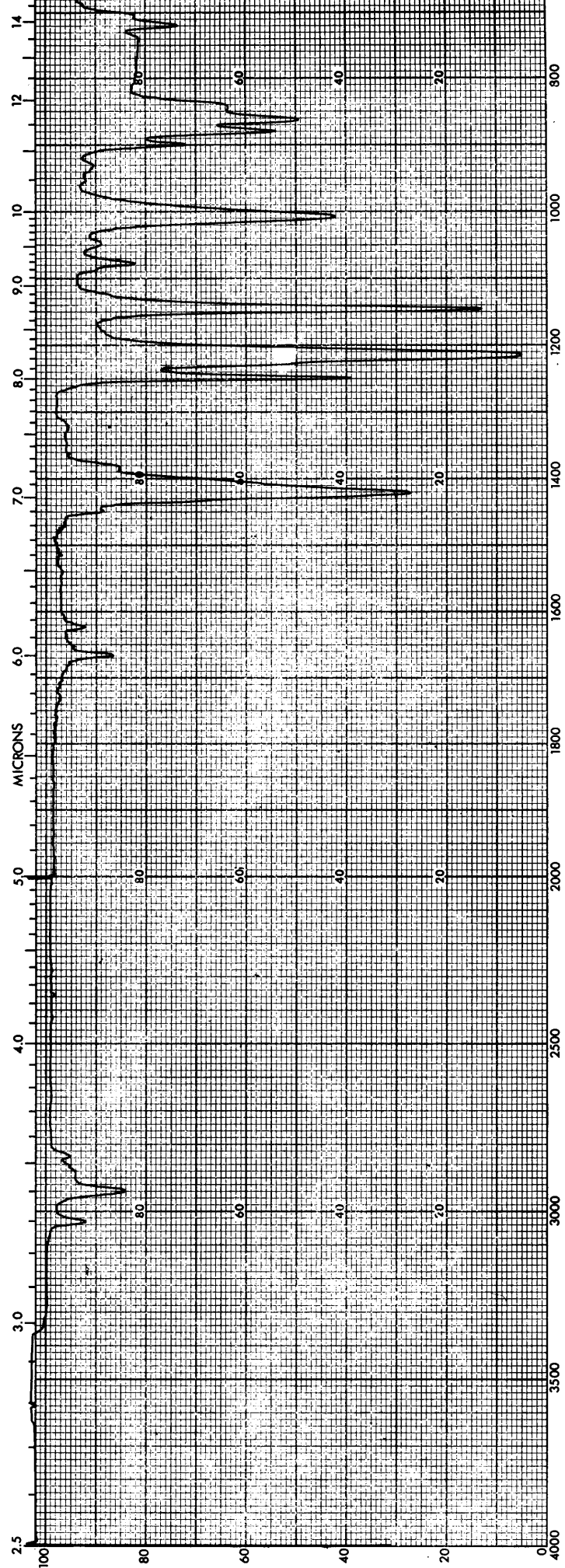


I-1

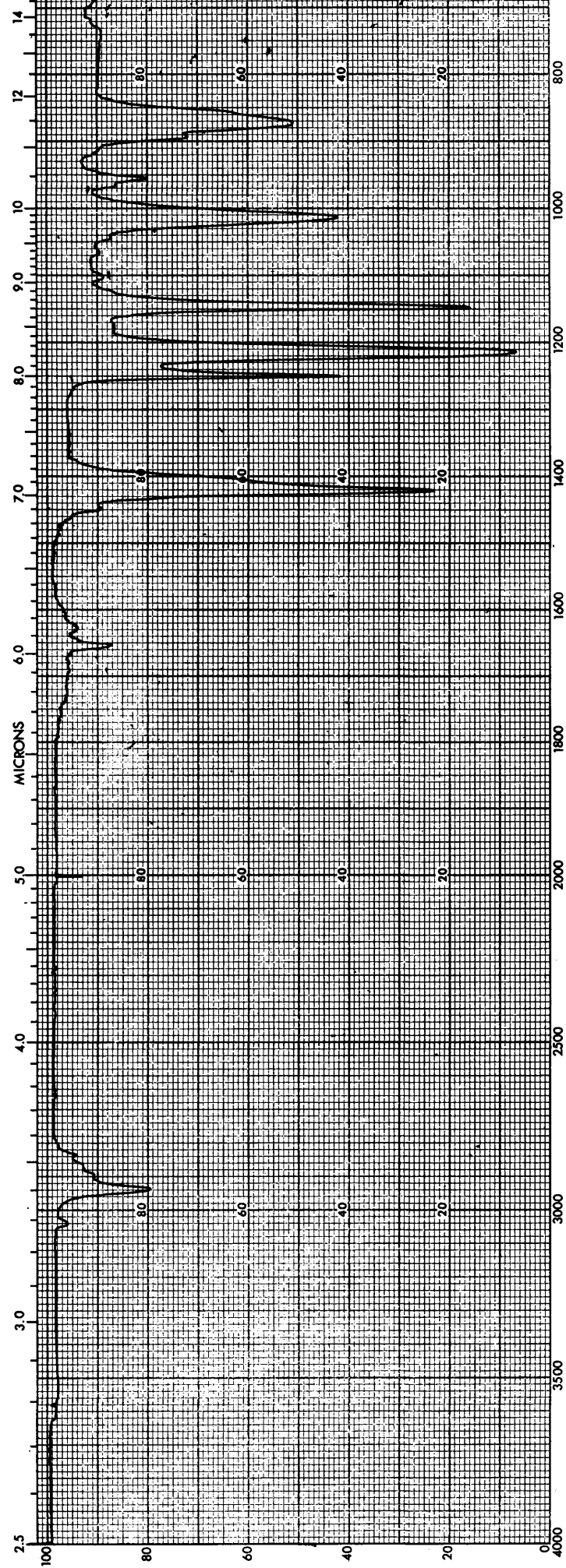


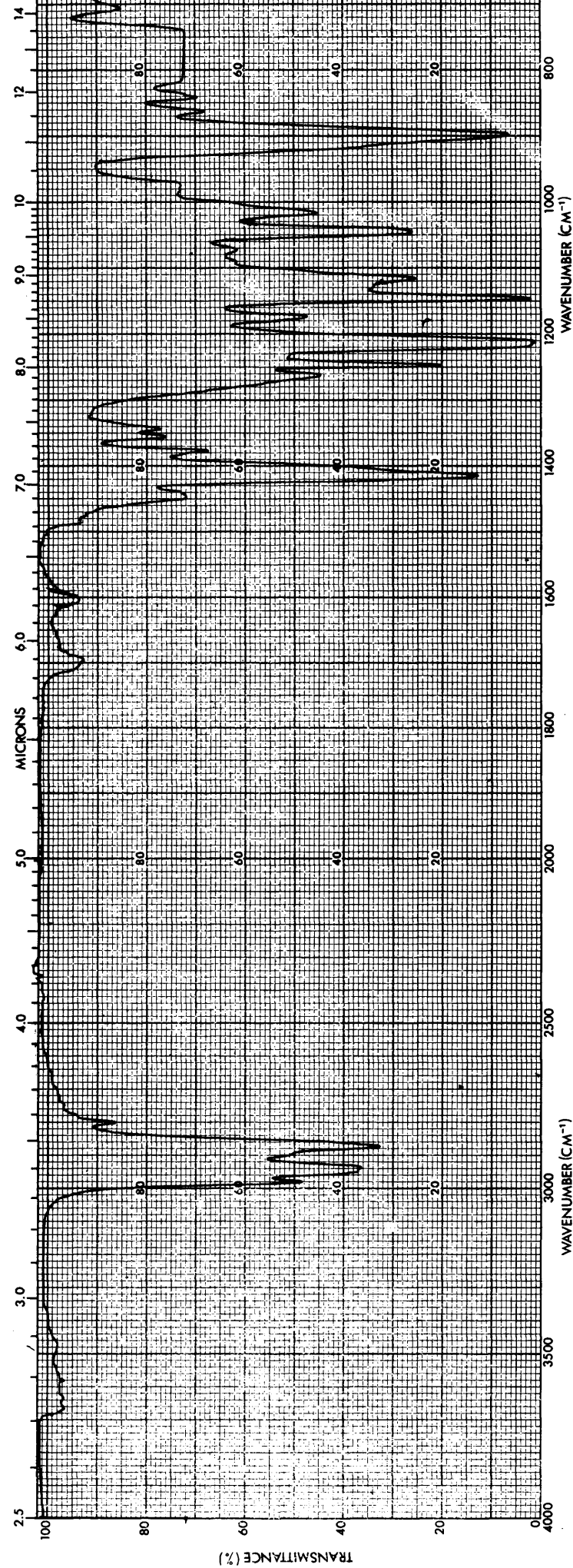


I-3

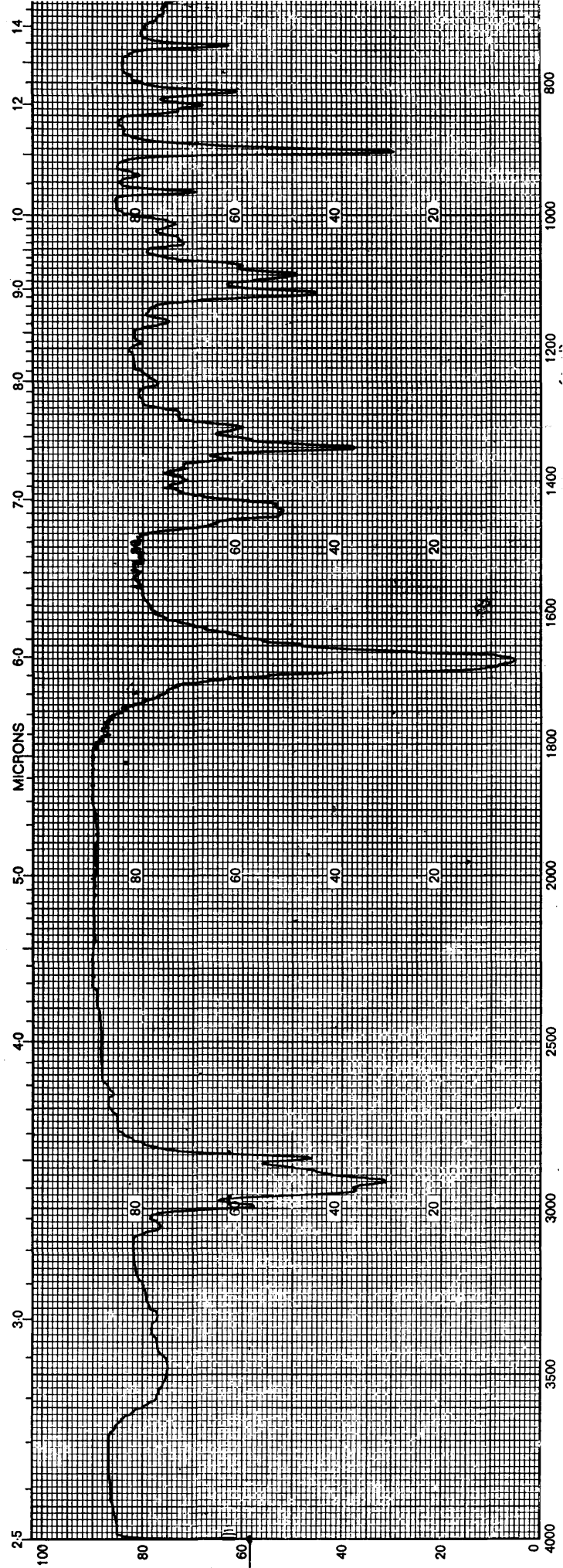


I-4

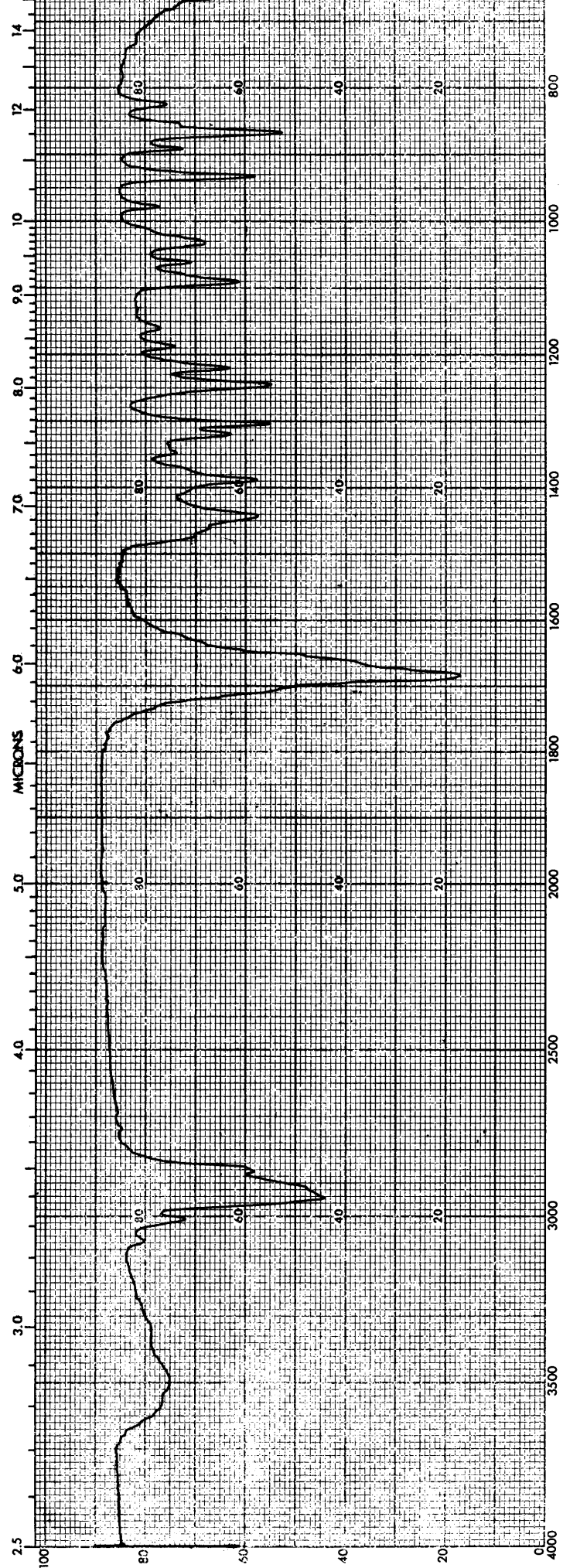




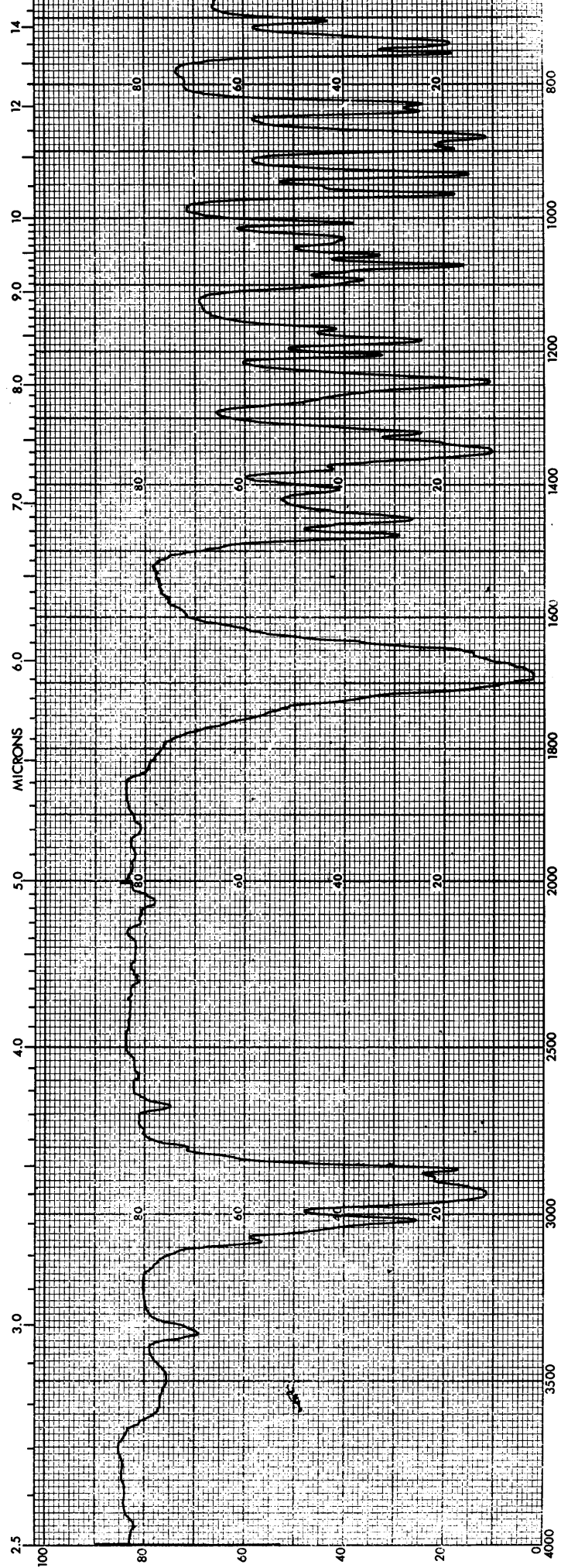
I-6



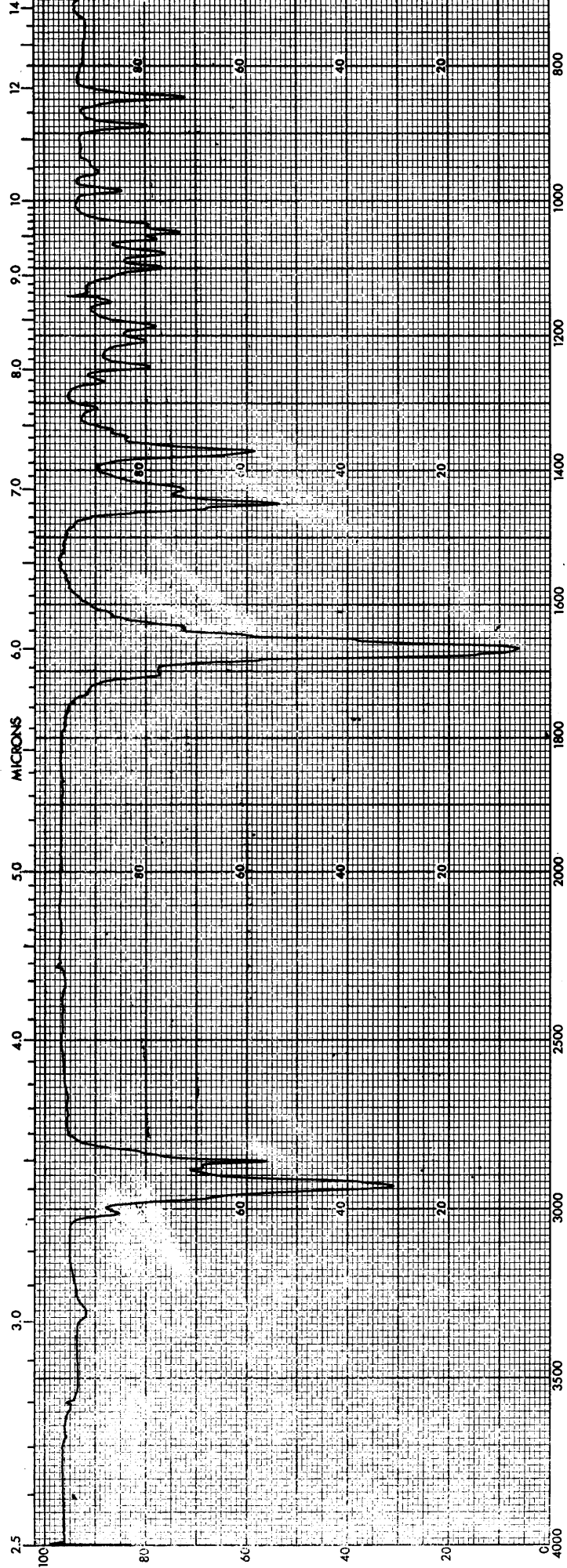
I-7



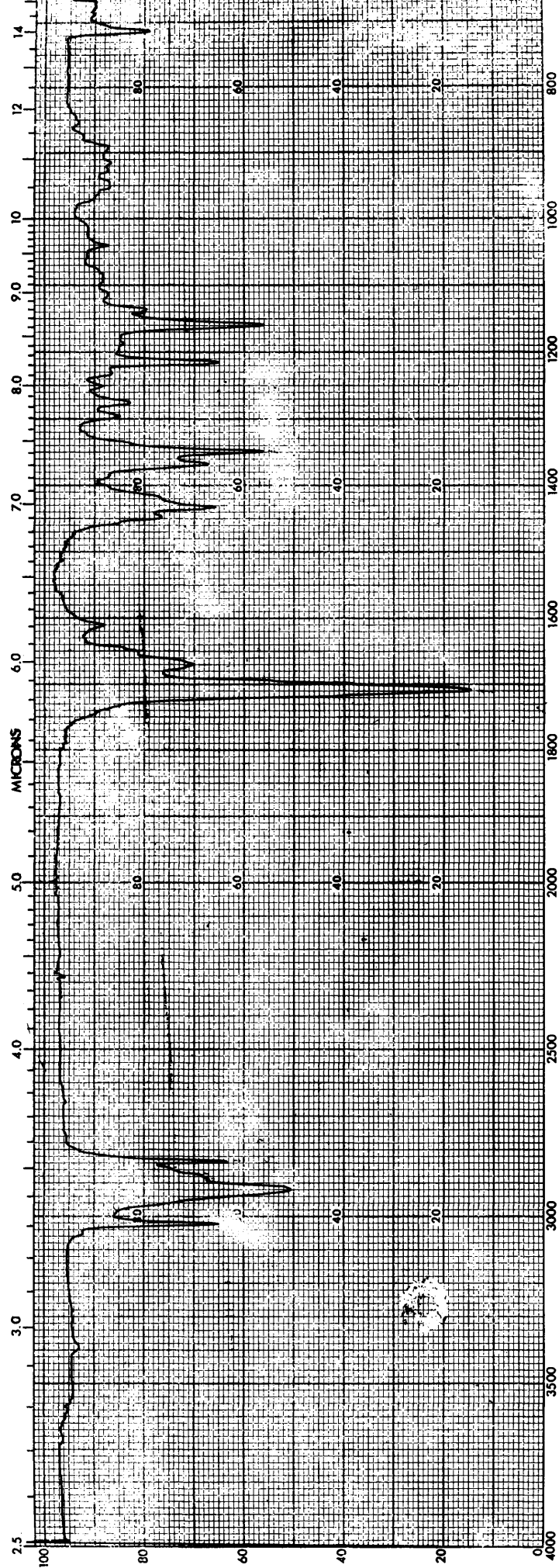
I-8



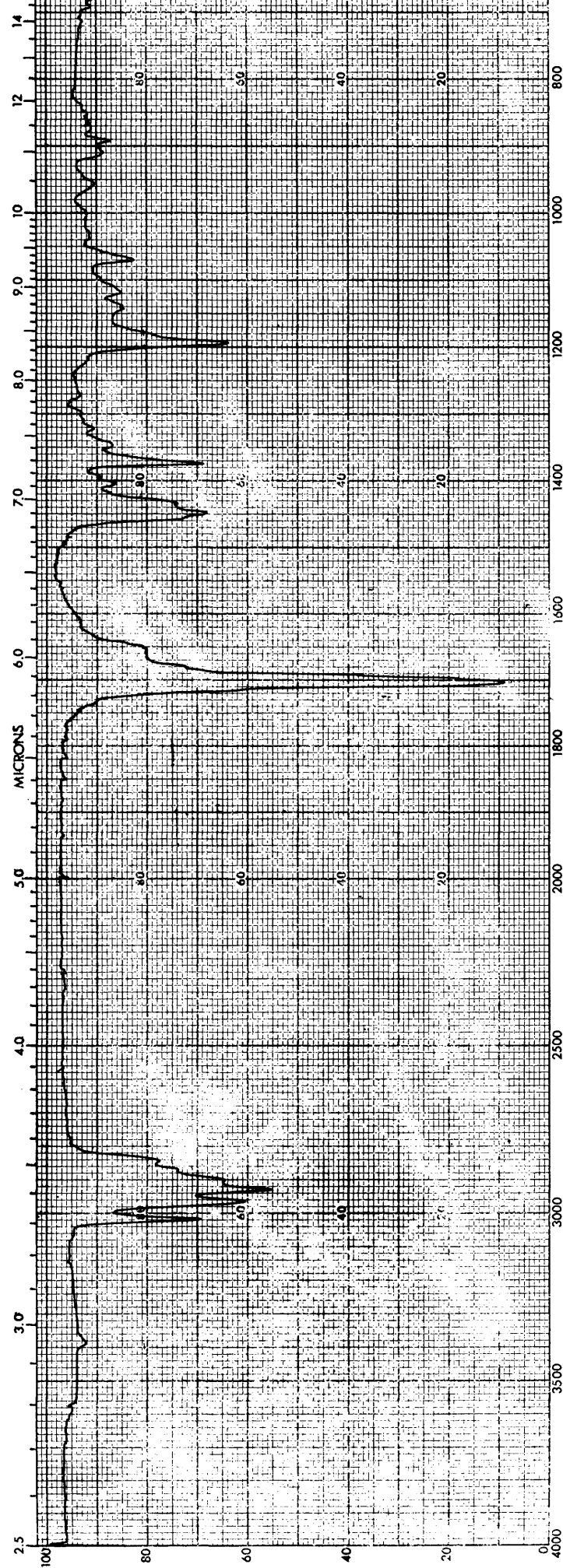
I-9



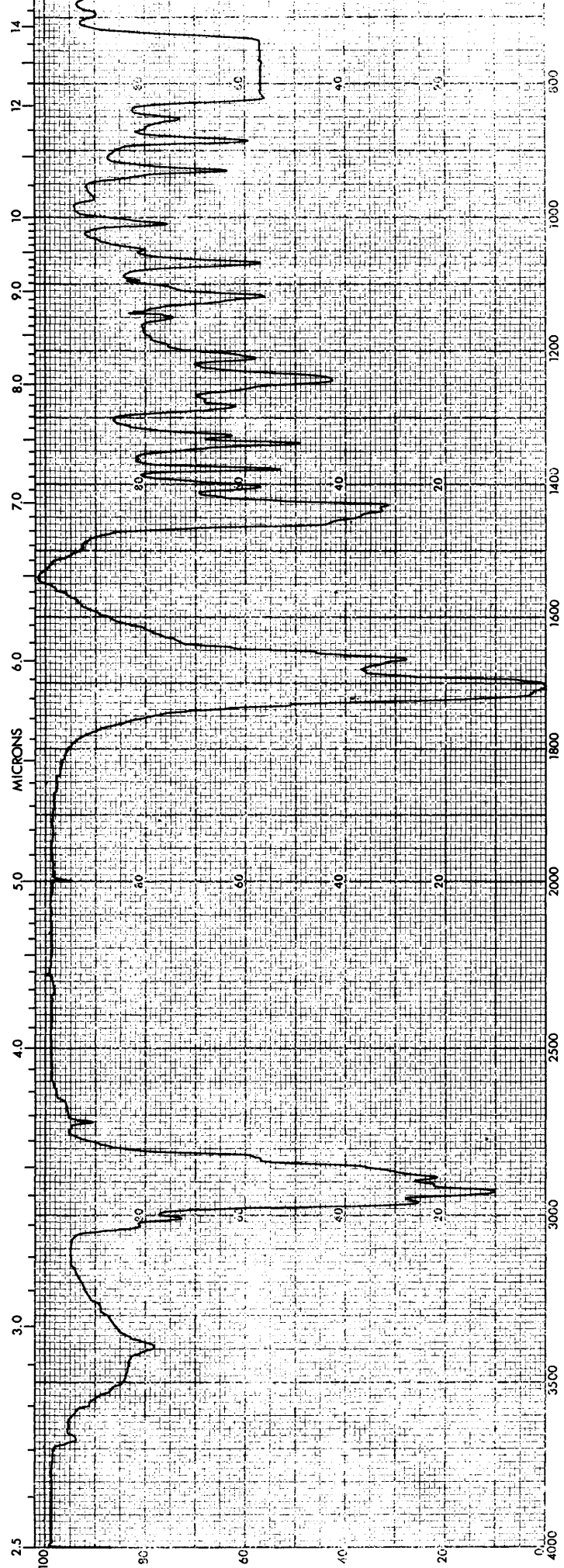
I-10



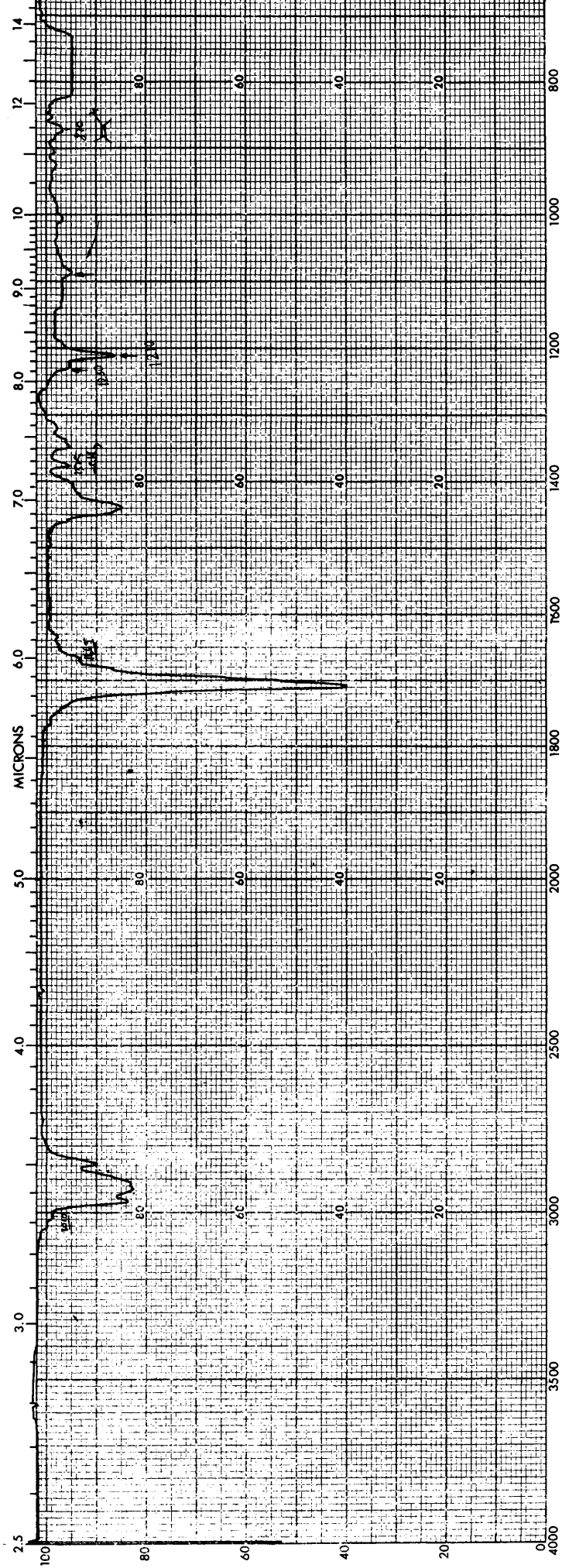
I_11



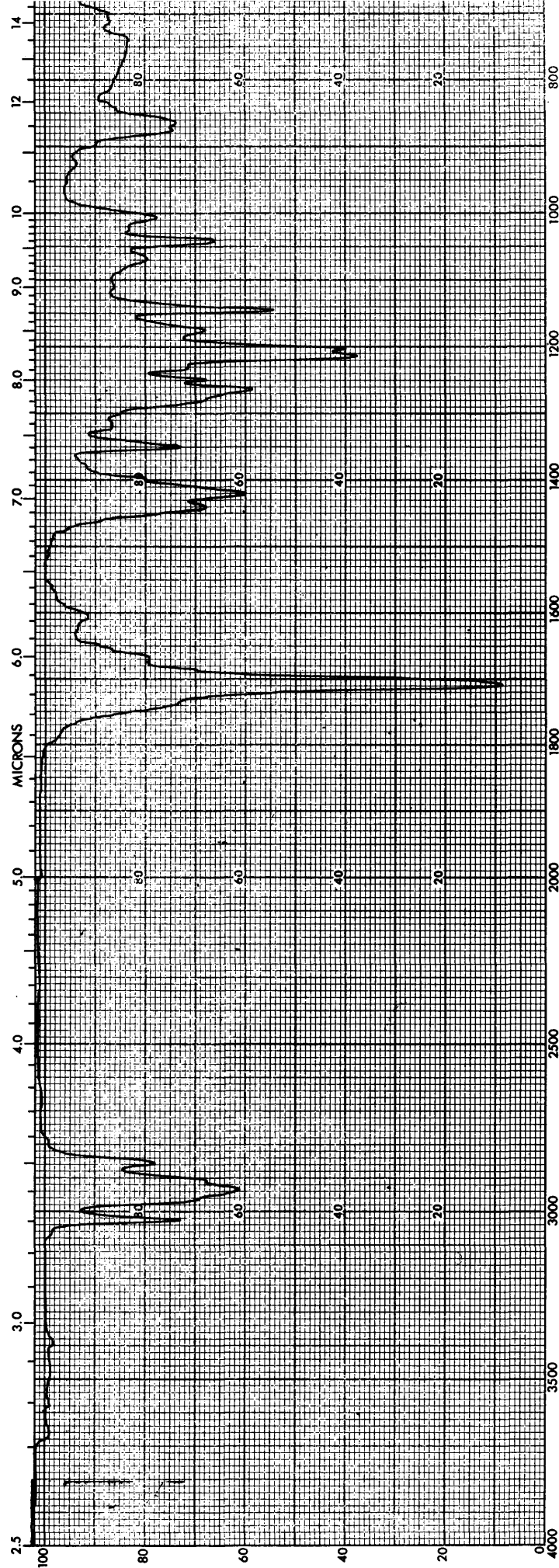
I-12



I-13



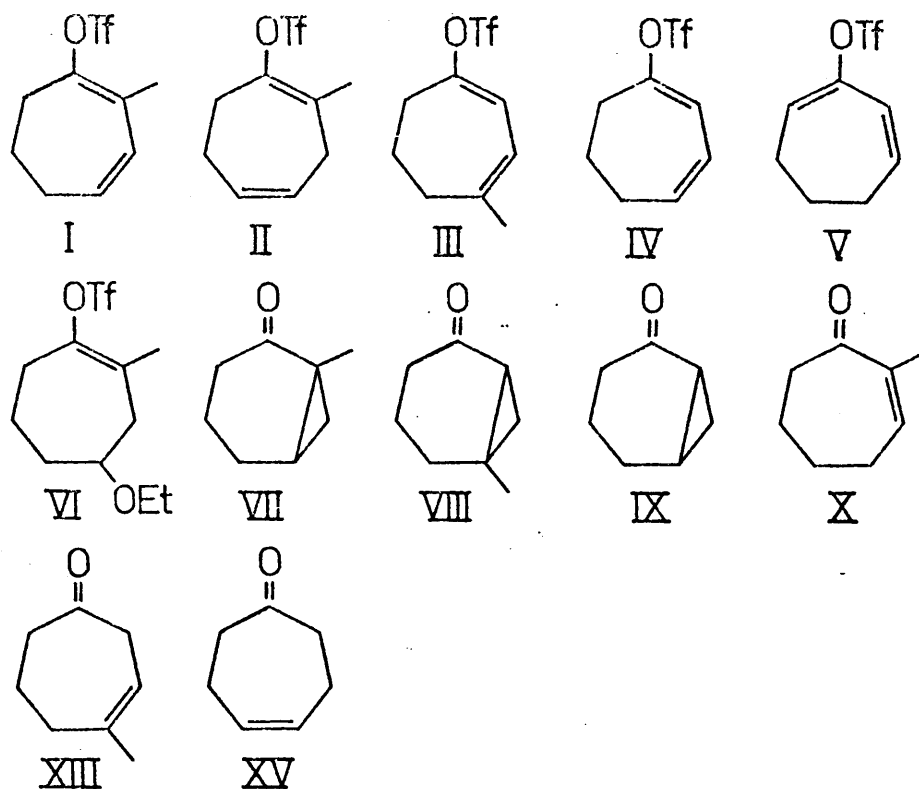
I-14



I-15

IV.3.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Se han registrado los espectros de Resonancia Magnética Nuclear protónica de los siguientes productos:



Los espectros de I, II, III, VII, VIII y IX se han registrado en un espectrofotómetro Varian XL 100 con una fuente de radiofrecuencias de 100 MHz. Los espectros de IV, V y XIII se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer R-12 con una fuente de 60 MHz. Los espectros de VI y X se han registrado en un aparato Varian T-60 A con una fuente de 60 MHz. El espectro de VI también se ha registrado en un aparato Varian T-90 dotado de un sistema de barridos acumulables: para éste producto, se acumularon 2000 barridos.

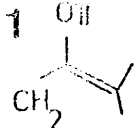
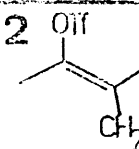
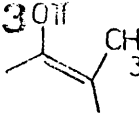
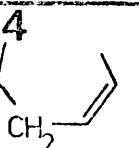
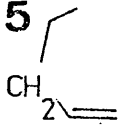
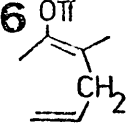
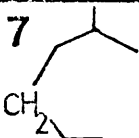
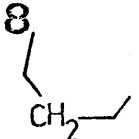
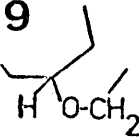
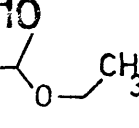
Los espectros de todos los productos se han registrado en tetracloruro de carbono como disolvente y empleando tetrametilsilano como referencia. En los casos de VI y XV (espectros grabados a 90 MHz) se emplearon tetrametilsilano y acetona como referencia.

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear protónica confirma plenamente las conclusiones obtenidas, para los triflatos I-VI, a partir de sus espectros infrarrojos, en el sentido de la existencia de grupo metilo (sólo en aquellos triflatos cuya cetona de partida lo poseía) y de la ausencia de anillo ciclopropánico. De aquí se deduce que el esqueleto de los triflatos I-VI es el del cicloheptano el cual se forma por expansión del anillo ciclopropánico de la norcaranona de partida. En el esclarecimiento de la estructura de los triflatos, nos ha sido de gran ayuda la discusión teórica acerca de las posibilidades de reacción de las cetonas de partida (ver Parte Teórica).

En la tabla 4 se exponen las señales de los triflatos I-VI, excepto las correspondientes a los protones olefínicos que se discutirán más adelante. En dicha tabla vemos que el desplazamiento químico del grupo metilo, así como su multiplicidad, indican que éste se encuentra unido a un doble enlace en los triflatos I, II, III y VI (1'85-1'80 práctico; 1'90 según las conocidas tablas de Shoolery).

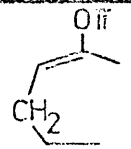
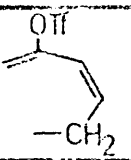
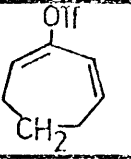
Del desplazamiento químico de los grupos metileno del anillo es de donde mayor información se obtiene con vistas a una elucidación estructural completa. Así, es de especial importancia la diferencia de desplazamiento químico entre los metilenos

Tabla 4

grupoam.	I	II	III	IV	V	VI
1 	2,66-2,44 m	2,68-2,46 m	2,77-2,55 m	3-2,6 m		2,45-2 m
2 						
3 	1,85 s	1,82 s	1,83 s			1,8 s
4 	2,42-2,14 m		2,39-2,21 m	2,6-2,2 m		
5 		2,4-2,14 m				
6 		2,9-2,74 m				
7 	2,14-1,9 m		2,05-1,75 m	2,2-1,7 m		1,96-1,45 m
8 						
9 						3,6-3,2 m
10 						0,9 s. J=6Hz
n° de orden	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6a y b

Los espectros RMN de los productos I-XV se encuentran recogidos al final de éste capítulo y numerados según el orden expuesto en la Tabla 4.

Tabla 4 (cont.)

agrupam.	I	II	III	IV	V	VI
					2,7-2,2 m	
						
					2,2-1,7 m	
n° de orden	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6

de las agrupaciones (1) y (2), (4), (5); todos los metilenos son alílicos, pero la presencia de un grupo triflato en α como en el caso de I provoca un desplazamiento de aproximadamente 0'2 ppm a menor campo, debido a su efecto inductivo.

La principal diferencia entre I y II estriba en que para II aparece una señal a campos muy bajos (2'90-2'74) correspondiente a un grupo metileno. Esto se debe a que II no es un dieno 1,3 como I, sino 1,4 estando el metileno en posición 3 de II doblemente afectado por la presencia de los dos dobles enlaces (ver agrupación (6), tabla 4).

V es un triflato conjugado que presenta la particularidad de poseer el sustituyente -OTf en posición 2. Esto, provoca una disminución del desplazamiento químico del metileno en posición 7 del anillo (ver (11), tabla 4) debido a que el alejamiento del grupo triflato conlleva una disminución de su efecto in-

ductivo. Así, la separación entre los metilenos alílicos que se observaba en I, II, III y IV (ver tabla 4), en V no se aprecia y los 4 protones metilénicos aparecen como un multiplete complejo.

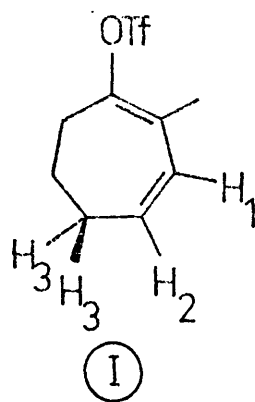
El triflato VI presenta un grupo etoxilo en posición 4 como señala la presencia de un triplete a 0'9 ppm ($J=6$ Hz) y la de su grupo metileno correspondiente; las señales de éste, a parecen como un multiplete debido a que solapan con ellas, las señales correspondientes al protón metínico en posición 4 (ver agrupación (9), tabla 4); éste extremo se ha comprobado irradiando la señal central del triplete del metilo. En VI, la diferencia de desplazamiento químico de los metilenos de las agrupaciones (1) y (2), (4), (5) (ver tabla 4), no se observa; quizás sea debido a efectos conformacionales que hacen que el metileno (1) esté menos desapantallado por la acción del grupo triflato.

Las señales que aparecen en la zona olefínica del espectro nos van a permitir en unos casos, confirmar estructuras e incluso dan información sobre la reactividad del producto.

II presenta señales correspondientes a dos protones olefínicos casi idénticos lo que confirma la estructura de dienó 1,4 propuesta para él. IV y V presentan multipletes complejos correspondientes en ambos casos a 3 protones (ver R-4 y R-5 en la colección de espectros), de donde poca información se puede obtener; sin embargo sus estructuras explican perfectamente las señales obtenidas, concordando las de V con los datos encontrados para él en la bibliografía (1).

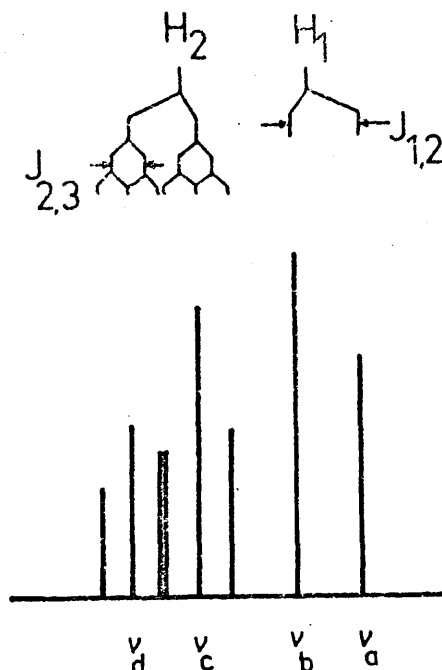
En la zona olefínica de I aparecen 7 señales que se pueden explicar según el siguiente diagrama:

fig. 1



$$J_{1,2} = 12 \text{ cps}$$

$$J_{2,3} = 5 \text{ cps}$$



Los protones H_1 y H_2 se acoplan entre sí ($J=12\text{cps}$), formando un sistema AB que proporciona cuatro señales. Las señales que aparecen a campos más bajos, corresponden a H_2 quien, a su vez se,acopla con H_3 ($J=5\text{cps}$); la existencia de éste acoplamiento vecinal hace que la rama del sistema AB, correspondiente a H_2 , disminuya de intensidad, hecho que indica que H_2 resuena a campos más bajos que H_1 . Por otro lado se observa un acoplamiento alílico, de muy baja intensidad, entre H_1 y el grupo metilo. Haciendo cálculos con las frecuencias de resonancia correspondientes a las señales de H_1 y H_2 (ver fig.1), resulta:

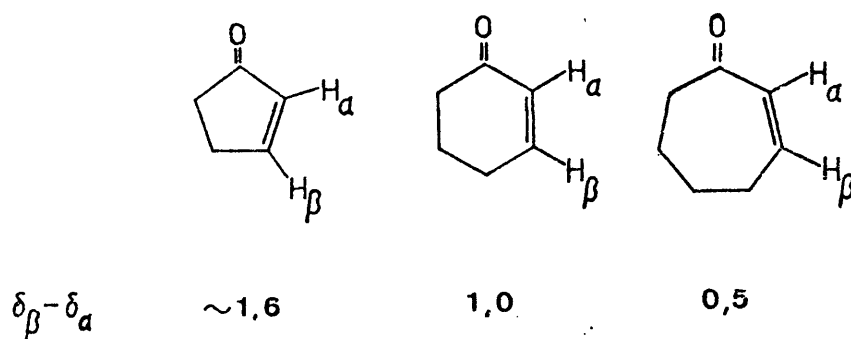
$$\delta_2 - \delta_1 = \sqrt{(v_d - v_a)(v_c - v_b)} = 0,29 \text{ ppm.}$$

$$\delta_1 = 5,63 \text{ ppm.}$$

$$\delta_2 = 5,92 \text{ "}$$

En la Parte Teórica se propuso que la reactividad de I.

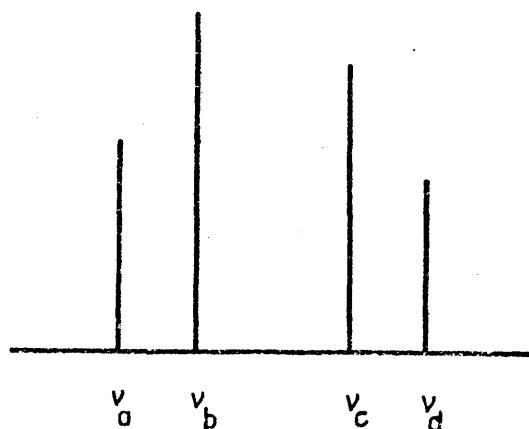
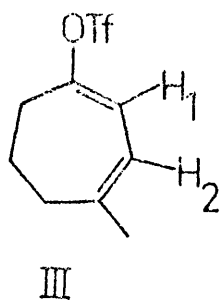
podía asemejarse a la de un compuesto carbonílico α - β no saturado; si ésto fuese cierto, habrá que observar también una analogía con los espectros de RMN de éstos compuestos. Bien, en éstos, los desplazamientos químicos de los protones en β aparecen siempre a campos más bajos que los correspondientes a los protones en α , siendo la diferencia $\delta_\beta - \delta_\alpha$ menor a medida que aumenta el tamaño del anillo (10).



Para I, la diferencia de desplazamiento químico observada ha sido de 0'29 ppm., valor que constituye una prueba espectroscópica cualitativa en el sentido de que I posee una marcada similitud con los compuestos carbonílicos α - β no saturados.

III presenta 4 señales correspondientes a dos protones olefínicos acoplados entre sí, formando un sistema AB; asimismo presenta señales correspondientes a dos grupos metileno alílicos, uno de los cuales está en α con respecto al grupo triflato mientras que el otro resuena a campos más altos que el anterior y sus señales solapan con las del grupo metilo (ver tabla 4).

Haciendo cálculos con las frecuencias de resonancia correspondientes a las 4 señales olefínicas ($H_1 + H_2$) resulta:



$$\delta_2 - \delta_1 = \sqrt{(v_d - v_a)(v_c - v_b)} = 0,35 \text{ ppm.}$$

$$\delta_1 = 5,76 \text{ "}$$

$$\delta_2 = 5,41 \text{ "}$$

$$J_{1,2} = 18 \text{ Hz}$$

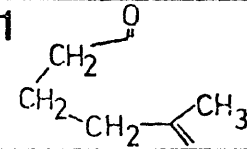
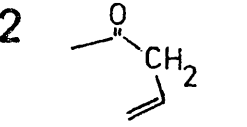
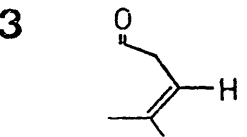
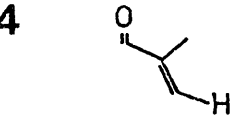
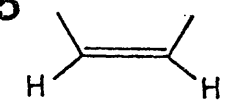
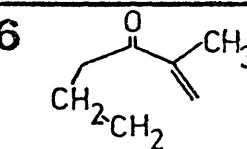
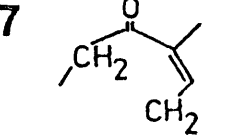
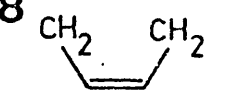
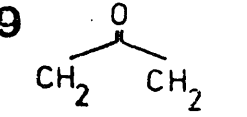
La diferencia apreciable de desplazamiento químico entre los dos protones olefínicos, se debe a que H_1 está influido por el efecto inductivo del grupo triflato, resonando por tanto a menor campo que H_2 . La disminución de la intensidad de las dos señales correspondientes a H_2 , con respecto a las de H_1 , se debe a un acoplamiento alílico, de muy baja intensidad, que provoca un ligero ensanchamiento de aquellas (ver R-3).

De los espectros de VII, VIII y IX (R-7, R-8 y R-9 respectivamente: ver colección de espectros) muy poco se puede decir ya que presentan una complejidad muy grande y su resolución sólo puede llevarse a cabo con técnicas de desplazamiento y la ayuda de programas de cálculo. El valor, por tanto, de dichos es

pectros se reduce a fines identificativos, que concuerdan plenamente con los datos descritos en la bibliografía (9,11).

En la tabla 5 se detallan las señales de los productos

Tabla 5

agrupamiento	X	XIII	XV
1 		2,7-1,6 m 1,74(CH ₃)	
2 		3,2-2,9 d(6Hz); J=2Hz.	
3 		5,5-5,15 t(6Hz); J'=2Hz.	
4 	6,5-6,2 m		
5 			5,76 t(2Hz)
6 	1,9-1,6 m		
7 	2,6-2,2 m		
8 			2,65-2,43 m
9 			2,43-2,15 m
nº de orden	R-10	R-13	R-15

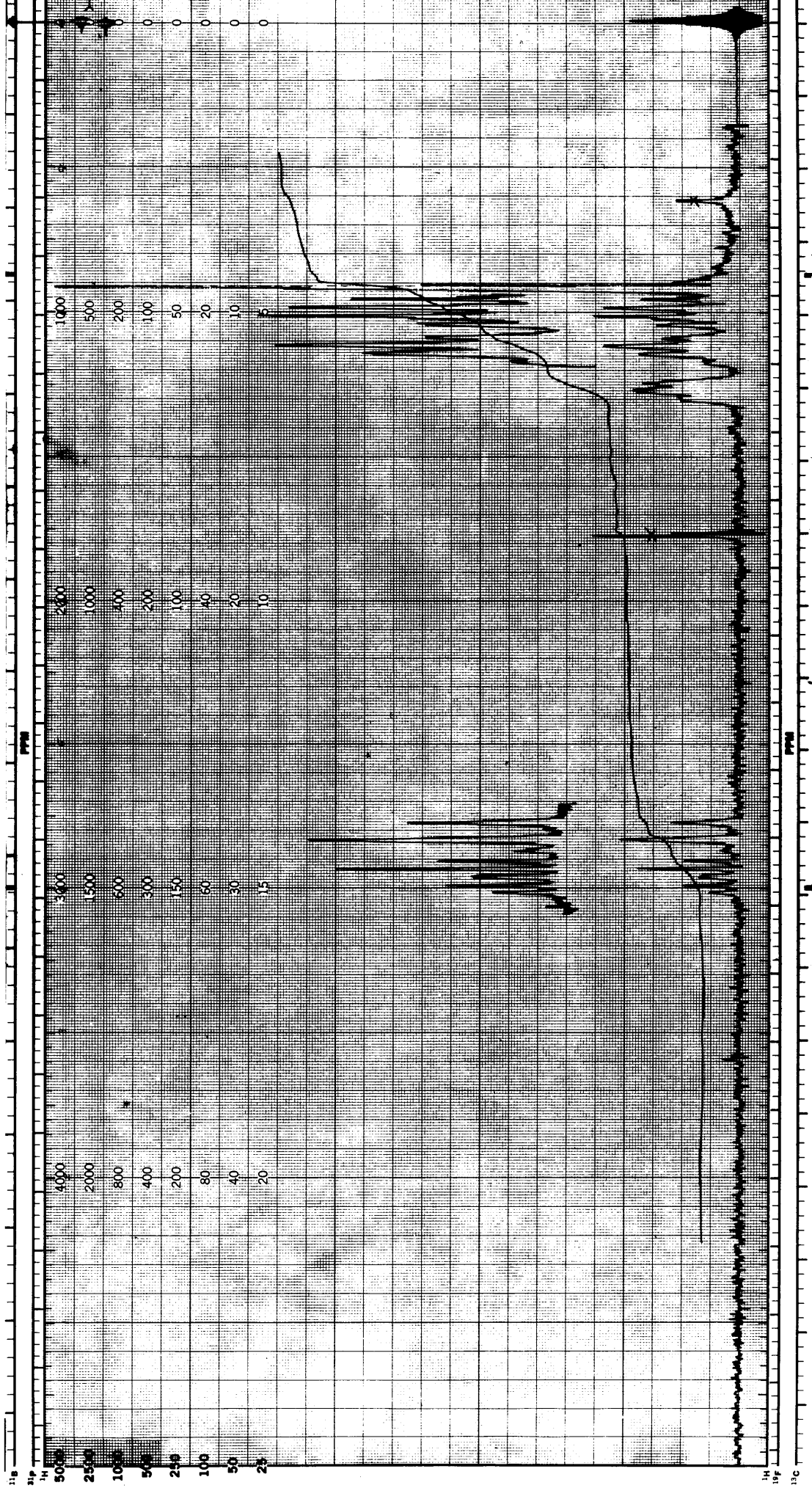
de solvolisis X, XIII y XV, los cuales quedan perfectamente descritos en su estructura al contrastar la información que ya teníamos por espectroscopía infrarroja y la obtenida por RMN.

El compuesto XIII presenta señales correspondientes a un grupo metileno muy desapantallado (agrupación 2, tabla 5), cuya posición nos permitió fijarlo en α con respecto del grupo carbonilo y del doble enlace lo que hace que resuene a campos más bajos que cualquier otro metileno de la molécula. La señal aparece como un duplete con estructura fina debido al acoplamiento vecinal (6 Hz) con el protón olefínico y al acoplamiento alílico con el grupo metilo en posición 4 (2 Hz). La señal del protón olefínico (ver agrupación 4, tabla 5) aparece como un triplete debido al acoplamiento con el grupo metileno en posición 2 (6 Hz); la estructura fina que presenta éste triplete se debe al acoplamiento alílico del protón olefínico con el grupo metilo (2 Hz) por lo que cada señal se desdobla en cuatro señales (ver R-13, colección de espectros).

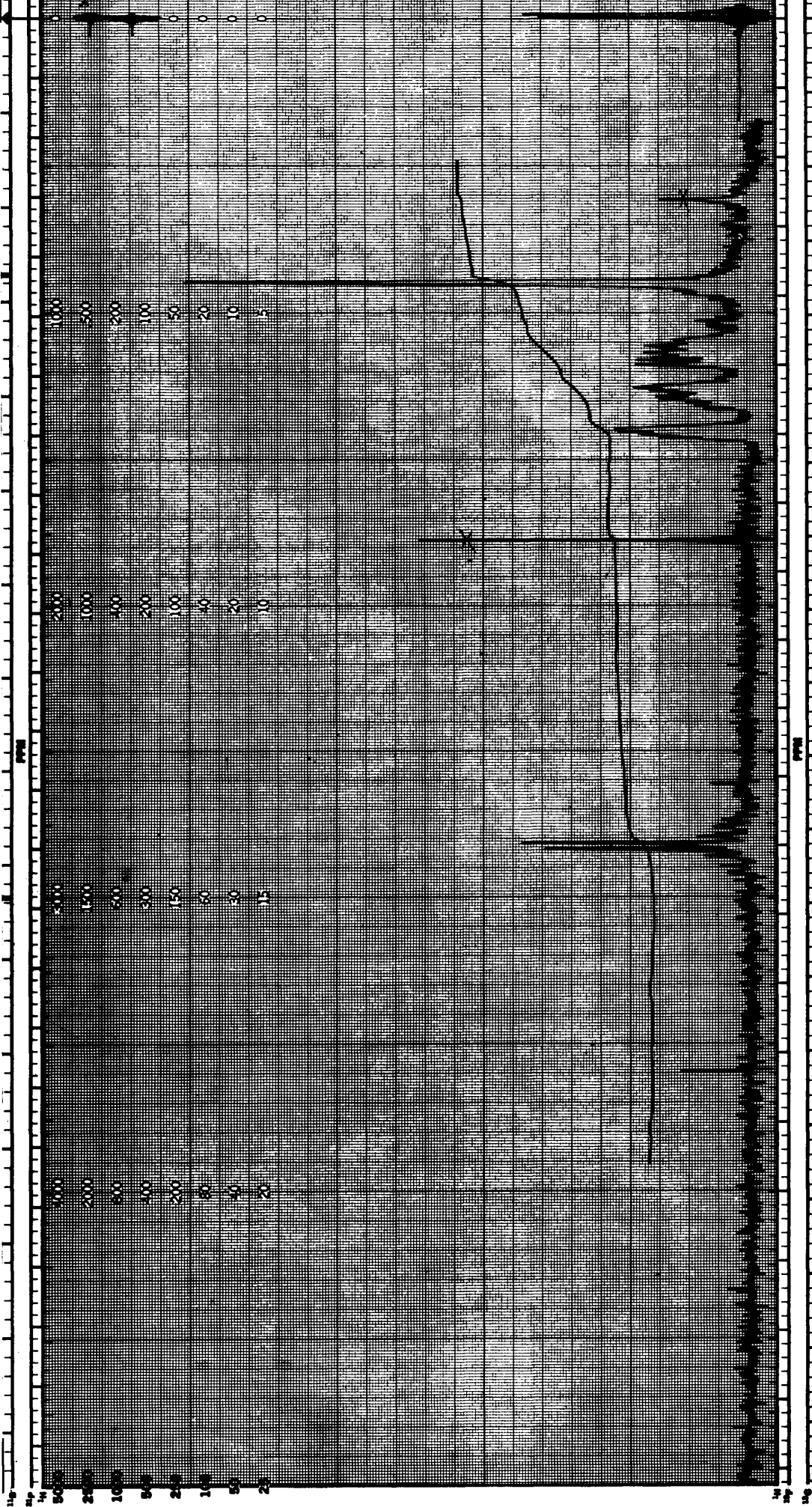
El compuesto X presenta un multiplete (agrupación 7, tabla 5), correspondiente a cuatro protones, debido a los metilenos en posición α con respecto del grupo carbonilo y al doble enlace. La señal correspondiente al protón olefínico (ver agrupación 4, tabla 5) aparece a campos más bajos de lo que, en principio, se podía esperar; esto se debe a que un protón en β con respecto de un grupo carbonilo α - β no saturado se encuentra muy desapantallado debido a la polarización que experimenta el doble enlace por estar conjugado con un grupo carbonilo. La señal de éste protón aparece como un multiplete complejo, aunque se asemeja a un triplete desdoblado por acoplamiento alílico con el

grupo metilo (ver R-10, colección de espectros).

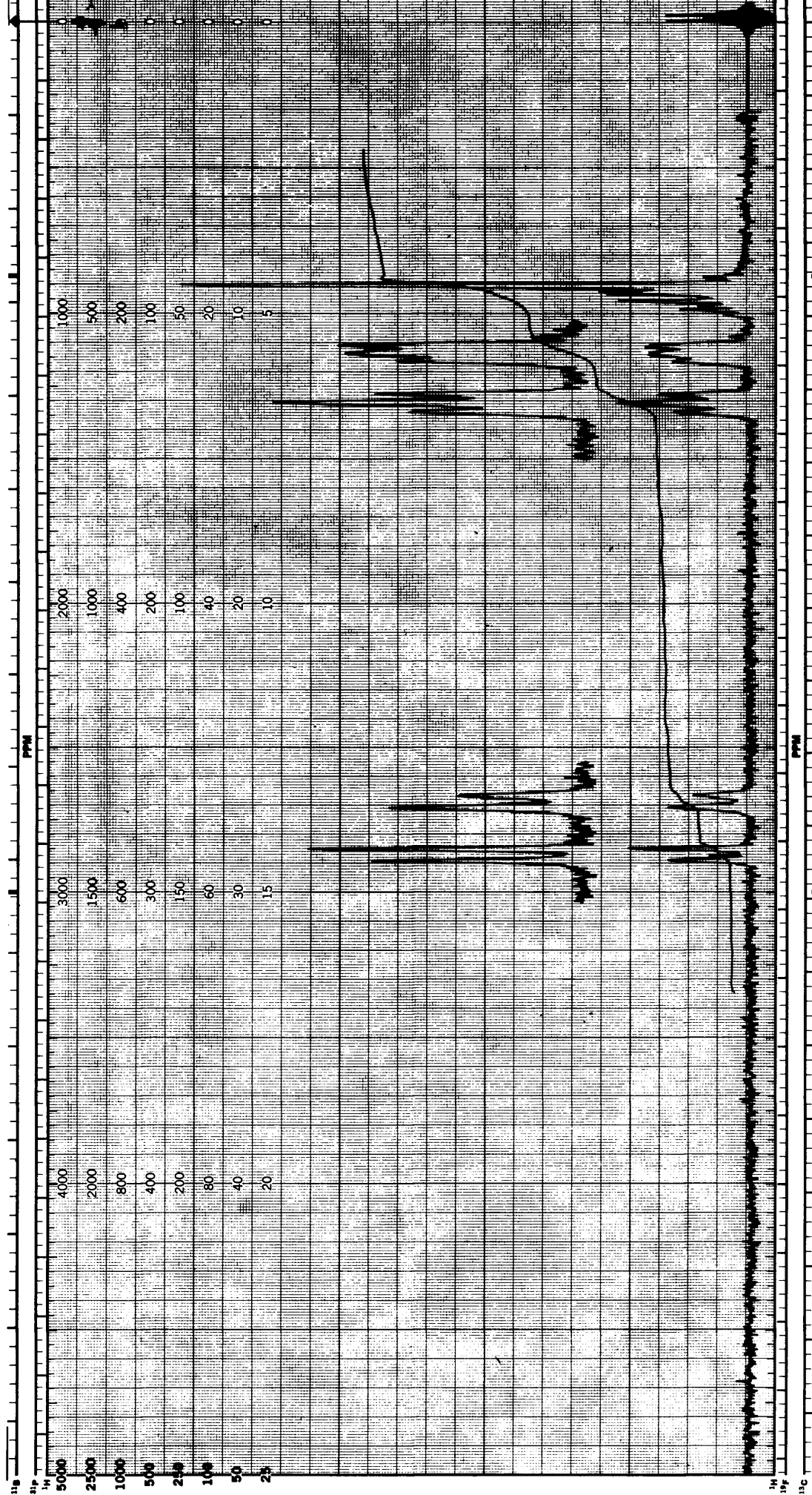
El compuesto XV presenta señales correspondientes a 2 protones olefínicos (ver agrupación 5, tabla 5), que aparecen como un triplete debido al acoplamiento vecinal con un grupo metileno; los dos grupos metileno alílicos (ver agrupación 8, tabla 5), aparecen como un multiplete, así como los dos grupos metileno situados en α con respecto del grupo carbonilo (ver agrupación 9, tabla 5), a frecuencias acordes con los datos encontrados en la bibliografía (7).



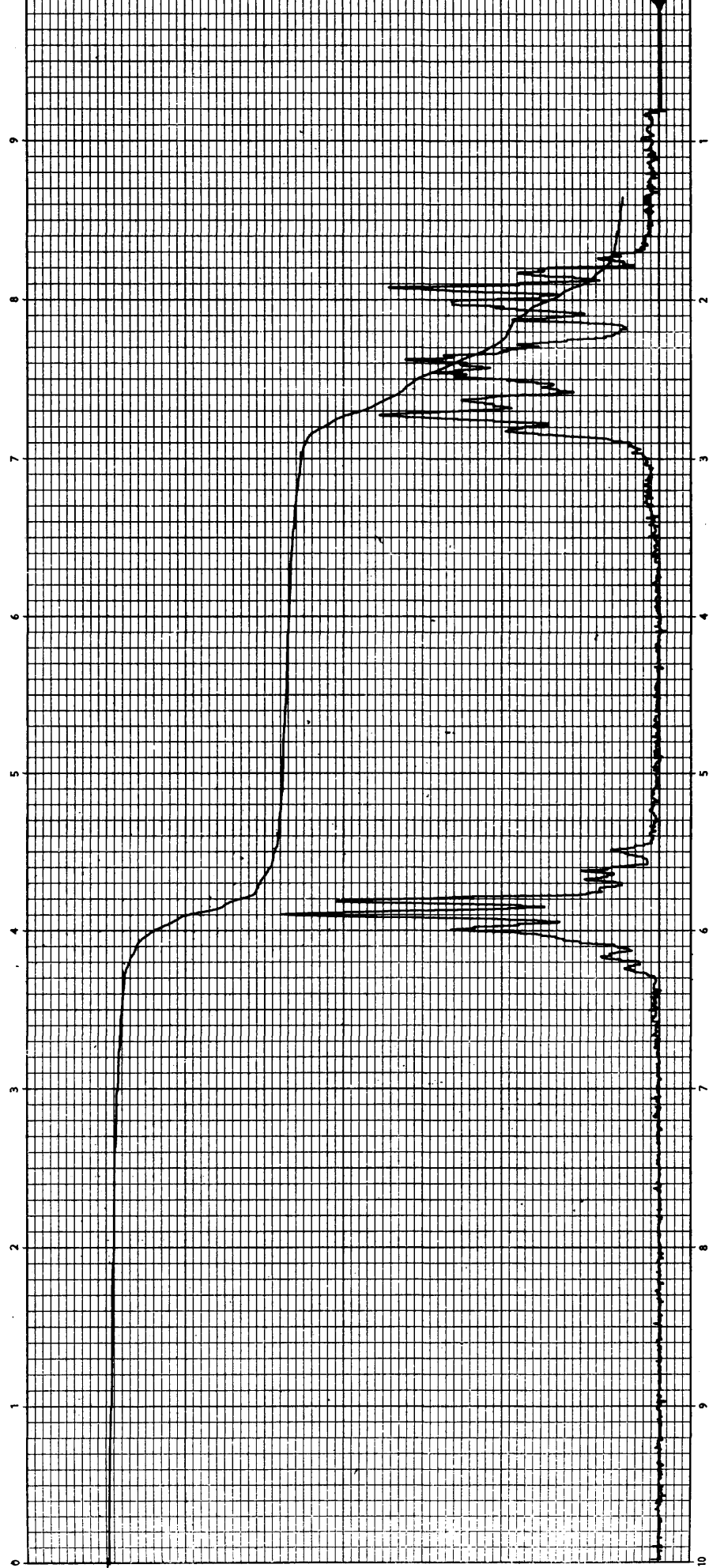
R-1



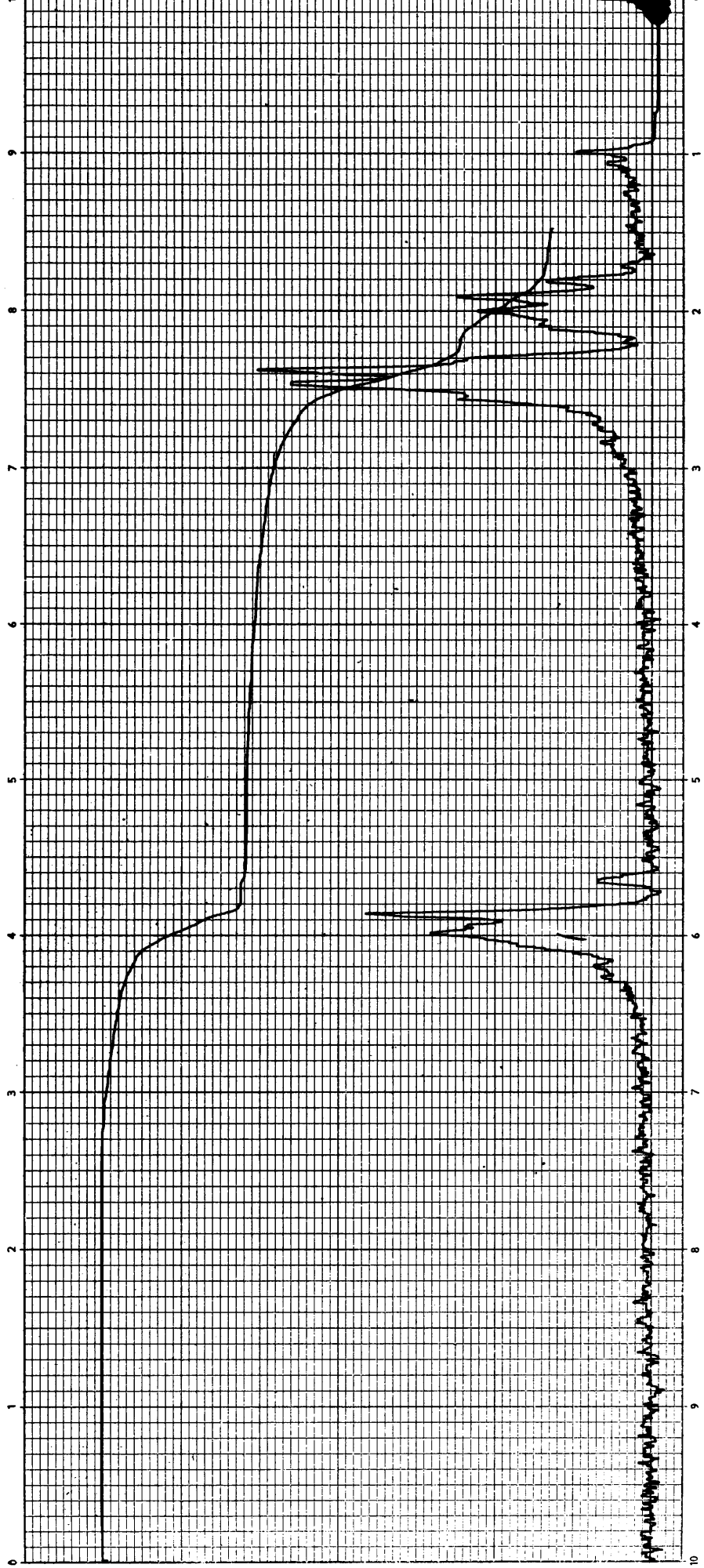
R-2



R-3



R-4



R-5

250 200 150 100 50 25 00
 100 80 40 20 5
 5 30 10 5

150 60 30 15
 1 4 2 1

8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0

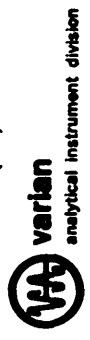
SWEEP OFFSET (Hz): 0
 SPECTRUM AMPLITUDE: 15
 INTEGRAL AMPLITUDE: 32
 SPINNING RATE (RPS): 32

MANUAL
 SWEEP TIME (SEC): 60
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 50 100 500 1000
 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.5

PPM ()
 AUTO ☐ SAMPLE: R-6a

REMARKS: Leck THS

SOLVENT: CCl₄

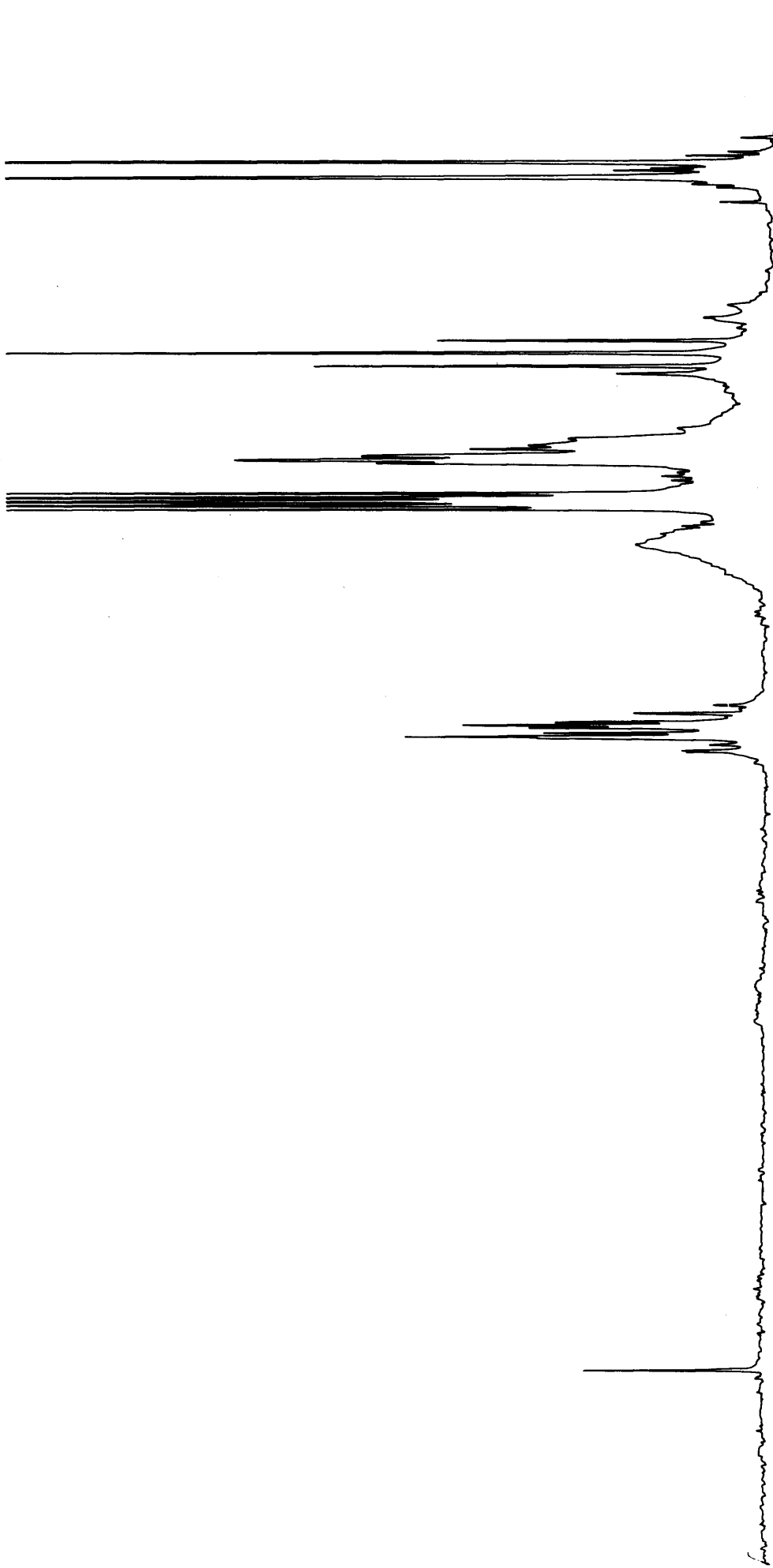


analytical instrument division

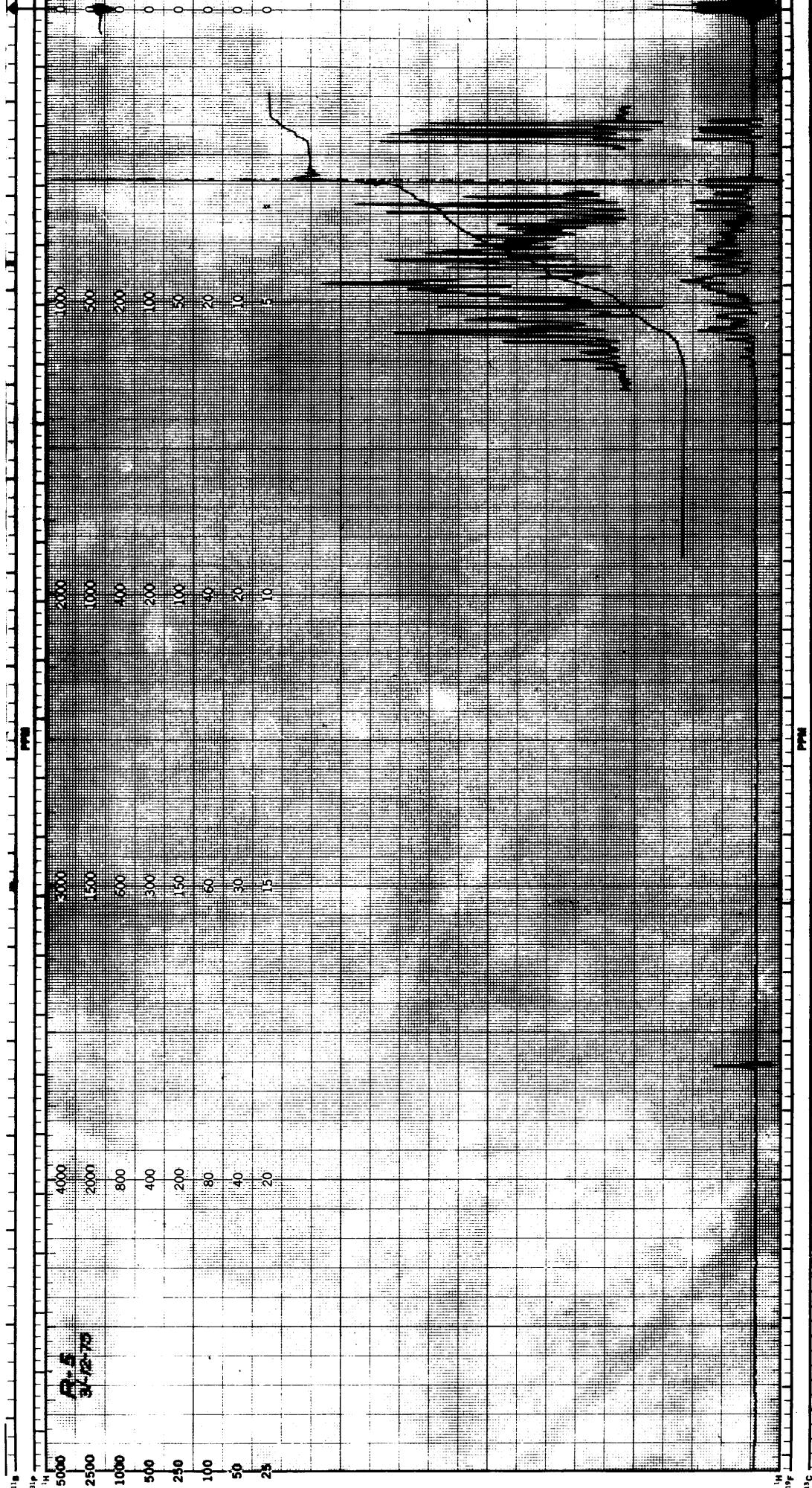
DATE: 8-6-77

OPERATOR: CP

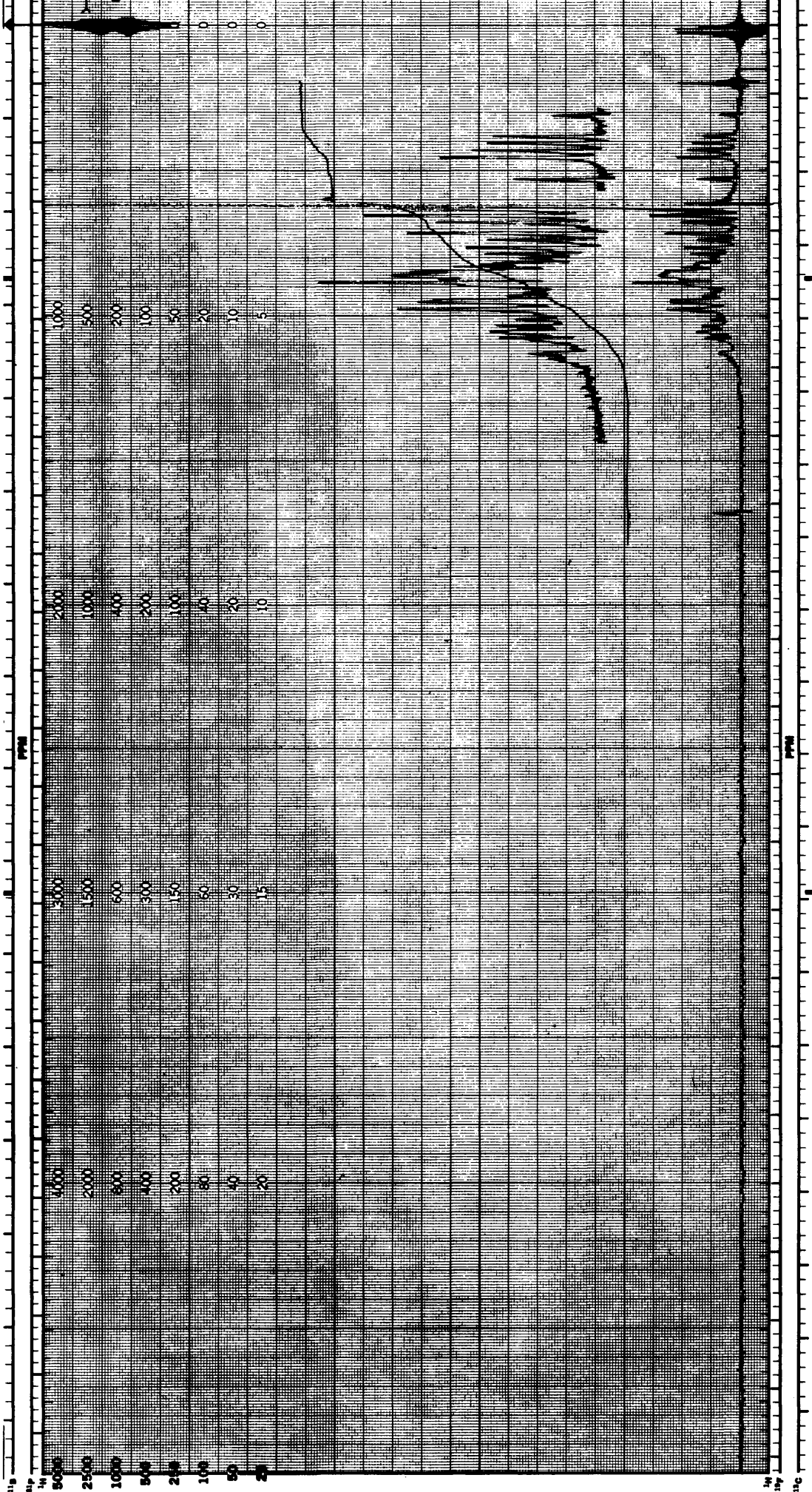
60 MHz NMR
 SPECTRUM NO. 1



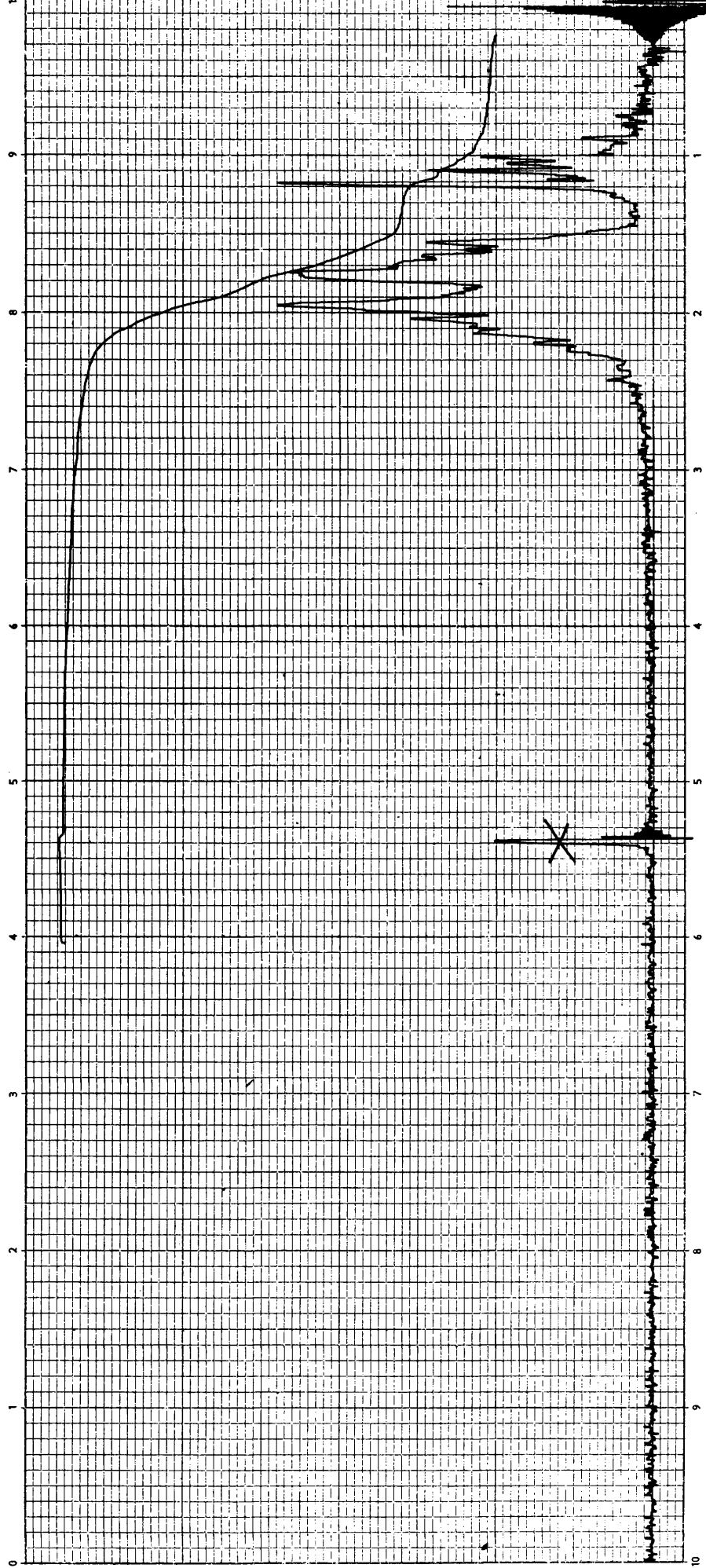
R-6b



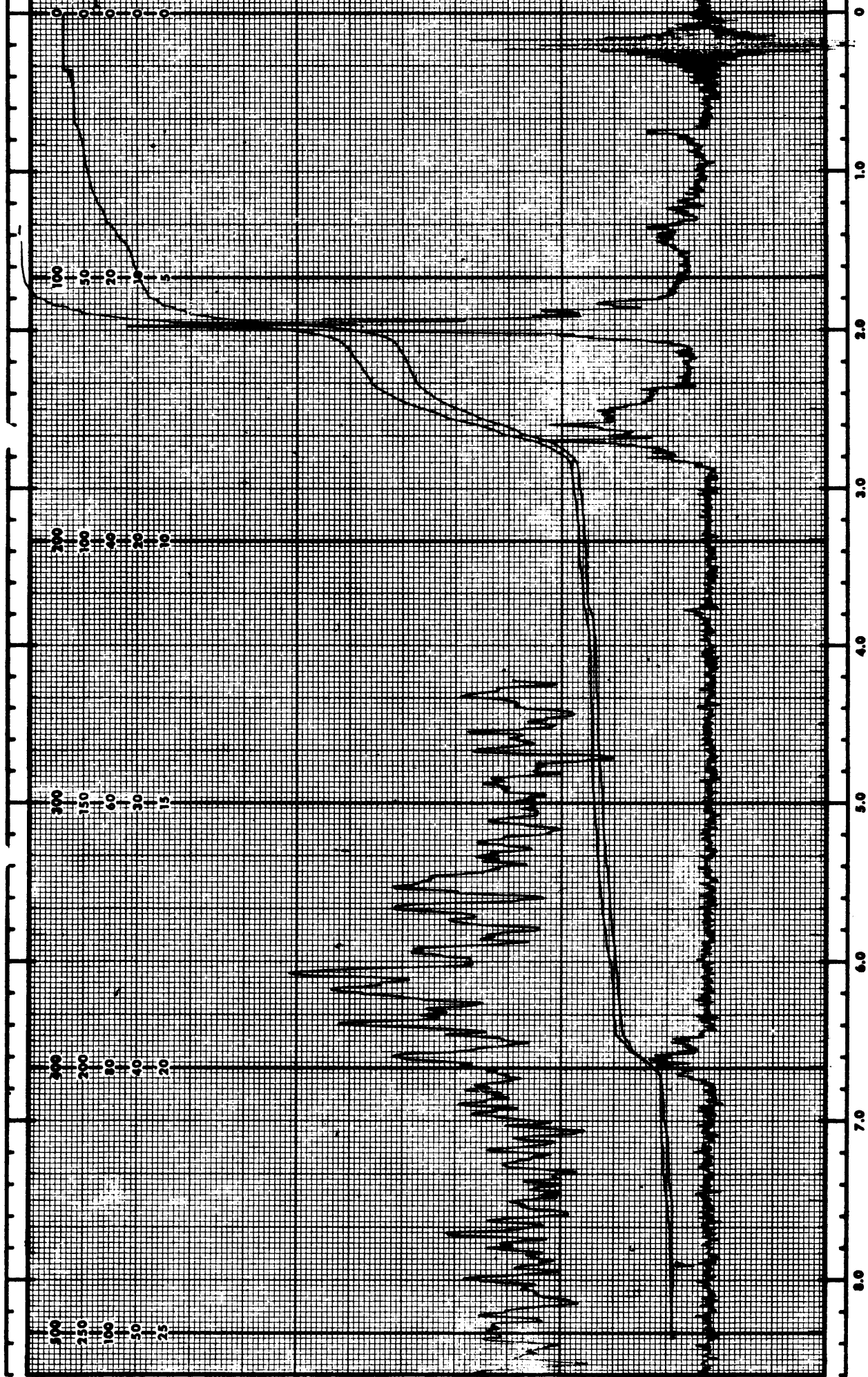
R-7



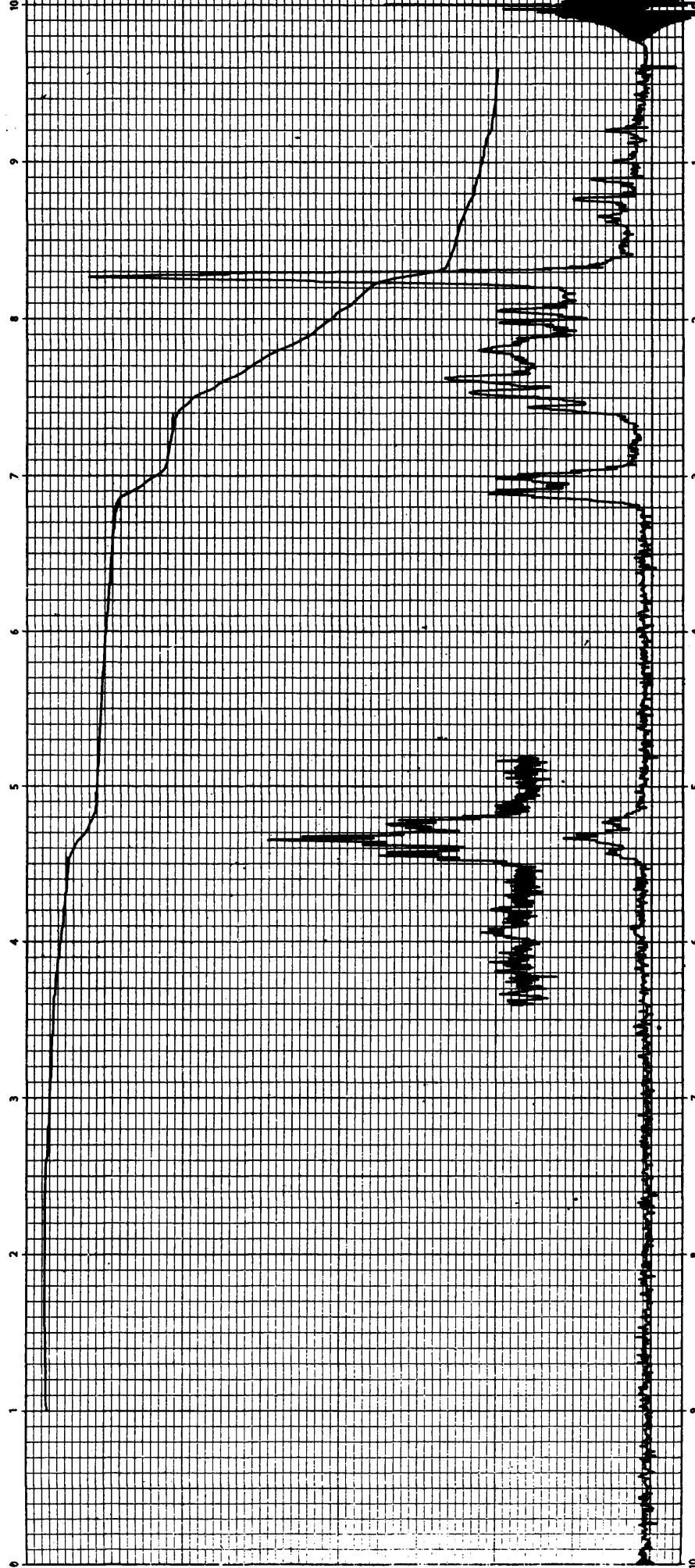
R-8



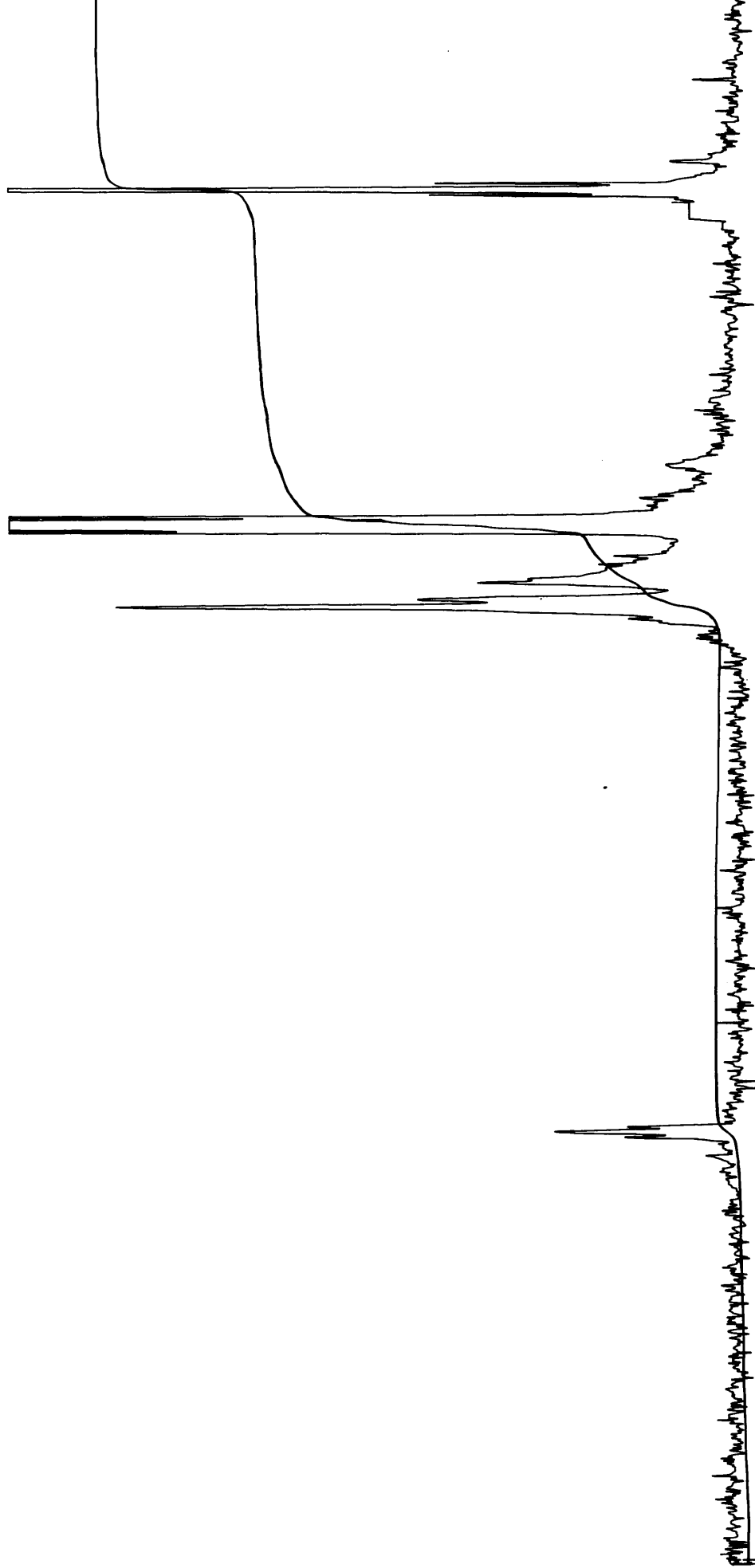
R-9



R-10



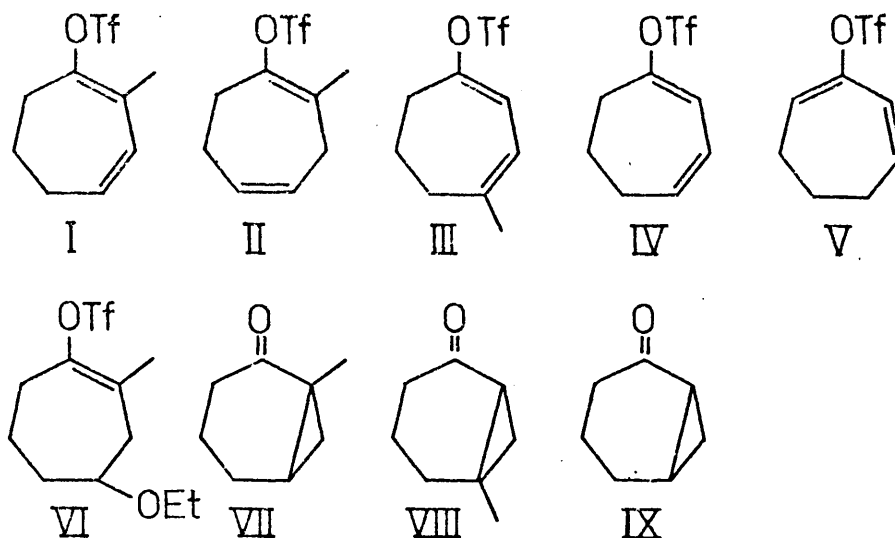
R-13



R-15

IV.4.- Espectroscopía de Masas.

Se han registrado los espectros de masas de los siguientes productos:



Estudio de los espectros de masas de I, II, III, IV y V.

Los espectros de los productos I, II, III, IV y V se han estudiado determinando las transiciones metastables en la primera región libre de campo, mediante barrido del potencial de aceleración (12), así como las masas exactas de los picos llave con el fin de obtener el diagrama de fragmentación.

El objeto de éste estudio es aportar nuevos datos sobre (13) las relaciones entre las fragmentaciones del grupo triflato y su entorno estructural, así como los procesos de fragmentación e isomerización que experimentan los principales iones.

En la discusión de los resultados se ha tenido en cuenta

ta una serie importante de trabajos de Leysen et al, particularmente (14) y (15), sobre la facilidad de isomerización de los distintos tipos de iones. Estos autores llegan a la conclusión de que la tendencia a la isomerización es mayor para los iones no radicálicos hidrocarbonados (número par de electrones) que para los radicálicos, isomerizándose los primeros casi totalmente a mezclas de estructuras (o estructura) comunes; sin embargo la presencia de heteroátomos reduce, en ambos casos la tendencia a la isomerización, reteniéndose la estructura original al menos en gran parte.

El estudio de las transiciones metastables en la primera región libre de campo, ha conducido a los siguientes criterios (16) sobre la identidad estructural de los iones P con igual fórmula molecular, deduciéndose con ello información sobre la presencia de isomerizaciones:

1º) Los iones P han de dar lugar al mismo número de transiciones metastables (m_A , m_B ).

2º) Si los iones P tienen la misma estructura, han de ser idénticas las características (forma y anchura a altura media) de los metastables correspondientes a una determinada transición, al estar relacionadas con la cesión de energía cinética.

3º) Las relaciones de intensidad P/m_A^* , P/m_B^* tienen un valor característico para cada estructura.

Se han observado variaciones considerables de las relaciones P/m^* con el origen de P, atribuibles a variaciones de c .

energía interna y a condiciones experimentales. Un criterio más perfecto, en el sentido de ser menos sensible a las variaciones antes mencionadas, lo constituye la constancia del valor relativo de las intensidades de los picos metastables resultantes de fragmentaciones en competencia, es decir de las relaciones m_B^*/m_A^* , m_C^*/m_A^* (17).

Los criterios de identidad son tanto más seguros cuanto mayor sea el número de transiciones observadas y cuanto mayor sea la influencia que sobre ellas pueda ejercer el alrededor estructural.

Resultados.

En la tabla 6 se encuentran los espectros registrados a 100 eV y expresados en % Σ_{29} , excepto picos del aire.

En la tabla 7 se indica la composición de los picos llave, determinada por la técnica de superposición (peak-matching) a un poder de resolución de ~ 10.000 (10% V).

En las tablas 8 y 9 se indican las transiciones metastables observadas para los picos llave, únicos que se investigaron, correspondientes a los isómeros de fórmula C_7H_9OTf y $C_8H_{11}OTf$ respectivamente.

Los valores medidos para cada uno de los isómeros se encuentran dentro del error absoluto indicado. La asignación de precursores se realizó como en (13).

En la tabla 10 se encuentran las relaciones de intensidad I^*/m^* y m^*/m^* . Las primeras se calcularon a partir de la ex

presión :

$$P/m^* = F/m^* \times P/F$$

donde:

P= altura del precursor en un espectro de barrido magnético, manteniendo el potencial de aceleración a 2040 V.

F= altura del ión fragmento en el espectro de metastables, registrado por barrido del potencial de aceleración a partir del valor 2040 V.

m*= altura de los picos metastables en el espectro registrado por barrido del potencial de aceleración (16).

Tabla 6

- (I) 27(1,68)-29(1,67)-39(3,46)-41(4,99)-43(1,67)-51(1,33)-53(2,19)-55(4,37)-64(3,05)-65(2,12)-67(8,31)-69(1,96)-77(2,77)-79(4,02)-81(4,71)-91(5,96)-93(1,63)-95(16,3)-105(1,41)-106(1,93)-107(1,07)-109(0,32)-123(4,71)-256(3,74).
- (II) 27(2,35)-29(1,08)-39(3,22)-41(4,57)-43(2,71)-51(1,08)-53(3,06)-55(3,39)-64(1,77)-65(1,19)-67(4,24)-69(2,29)-77(2,35)-79(5,08)-81(19,1)-91(4,07)-93(0,98)-95(7,12)-105(0,94)-106(2,40)-107(2,10)-109(0,14)-123(5,93)-256(5,08).
- (III) 27(1,5,)-29(0,84)-39(2,59)-41(4,13)-43(1,02)-51(1,19)

-53(1,86)-55(5,85)-64(3,08)-65(1,62)-67(6,39)-69(2,02)
)-77(2,77)-79(3,48)-81(6,47)-91(4,13)-93(1,55)-95(14,
9)-105(1,13)-106(1,22)-107(0,79)-109(0,58)-123(3,64)-
256(6,64).

(IV) 27(3,89)-39(3,22)-41(5,33)-51(1,46)-53(5,33)-55(4,77)
-64(2,44)-65(1,99)-67(4,00)-69(2,55)-77(2,78)-79(7,44
)-81(16,3)-91(5,11)-92(1,14)-93(0,89)-109(4,44)-242(6
,44).

(V) 27(4,88)-39(6,02)-41(6,81)-51(1,69)-53(5,56)-55(6,47)
-64(1,19)-65(1,79)-67(1,69)-69(4,54)-77(3,40)-79(4,77
)-81(15,1)-91(4,77)-92(1,68)-93(1,08)-109(2,84)-242(1
,47).

Tabla 7

m/e

Producto	41	55	67	69	81	91	95
I	---	$C_3H_3O(23)$ $C_4H_7(77)$	---	---	$C_5H_5O(7)$ $C_6H_9(93)$	---	$C_6H_7O(9)$ $C_7H_{11}(94)$
II	---	$C_3H_3O(23)$ $C_4H_7(77)$	---	---	---	---	$C_6H_7O(11)$ $C_7H_{11}(99)$
III	---	$C_3H_3O(59)$ $C_4H_7(41)$	---	---	---	---	---
IV	---	$C_3H_3O(83)$ $C_4H_7(17)$	$C_5H_7(100)$	---	$C_5H_5O(4)$ $C_6H_9(96)$	$C_7H_7(100)$	---
V	$C_3H_5(100)$	$C_3H_3O(88)$ $C_4H_7(12)$	---	$C_4H_5O(93)$ $C_5H_9(5)$ $CF_3(2)$	$C_5H_5O(13)$ $C_6H_9(87)$	---	---

Análisis por alta resolución de algunos picos; los tantos por ciento se indican entre paréntesis detrás de cada fórmula.

Tabla 8

m/e	242	109	81	69	67	55
109	239,5 \pm 2,6	---	---	---	---	---
91	---	108,8 \pm 2,3	---	---	---	---
81	---	108,5 \pm 2,0	---	---	---	---
67	---	108,3 \pm 1,6	82,1 \pm 3,0	---	---	---
55	---	---	82,4 \pm 2,5	N.M.	---	---
41	---	---	80,6 \pm 1,0	(h)	66,6 \pm 1,0	56,0 \pm 2,0

(h) : hombro del pico 67-----41; N.M.: no medido.

Table 9

m/e	256	123	107	95	81	69	67	55
123	256, 0 \pm 3, 0	---	---	---	---	---	---	---
106	256, 3 \pm 2, 6	124, 1 \pm 2, 6	---	---	---	---	---	---
95	---	122, 6 \pm 2, 3	---	---	---	---	---	---
81	---	123, 0 \pm 2, 0	109, 0 \pm 2, 0	96, 1 \pm 2, 0	---	---	---	---
67	---	122, 9 \pm 1, 6	---	95, 0 \pm 1, 6	82, 0 \pm 1, 6	---	---	---
55	---	123, 0 \pm 1, 3	---	94, 2 \pm 1, 3	81, 1 \pm 1, 3	69, 6 \pm 1, 0	---	---
41	---	---	---	94, 7 \pm 1, 0	81, 0 \pm 1, 0	(h)	67, 0 \pm 1, 0	56, 0 \pm 2, 0

Tabla 10

	m/e 55(C_4H_7)	m/e 67	n/e 69	
	P/m*(56---41)	P/m*(67---41)	P/m*(69---55)	
I	$>60 \times 10^3(?)$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^3(100)$	$>1 \times 10^4(?)$	
II	$>15 \times 10^3$	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^2(100)$	$>7 \times 10^3(?)$	
III	$(7,0 \pm 1,0) \times 10^3(100)$	$(1,38 \pm 0,03) \times 10^2(100)$	$(4 \pm 1) \times 10^4(100)$	
IV	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^3(?)$	$(7 \pm 1) \times 10^2(100)$	$>5 \times 10^3(?)$	
V	$(0,27 \pm 0,04) \times 10^3(100)$	$(2,2 \pm 0,5) \times 10^2(100)$	$>4 \times 10^3(?)$	
	m/e 81			
	P/m*(81---41)	P/m*(81---55)	P/m*(81---67)	m*/m
I	$(1,8 \pm 0,9) \times 10^4(?)$	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^4(?)$	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^3(100)$	10 \pm 6
II	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^4(100)$	$(3,0 \pm 1,5) \times 10^4(?)$	$(4 \pm 1) \times 10^3(100)$	2,9 \pm 1,5
III	$(1,4 \pm 0,7) \times 10^4(100)$	$(1,25 \pm 0,05) \times 10^4(125)$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^3(100)$	7,2 \pm 4,0
IV	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^3(100)$	$(2,4 \pm 0,8) \times 10^4(125)$	$(4 \pm 2) \times 10^3(100)$	1,0 \pm 0,6
V	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^3(100)$	$(7,5 \pm 4) \times 10^3(125)$	$(3 \pm 2) \times 10^3(100)$	1,1 \pm 0,9
				6,1 \pm 5,4

Tabla 10 (cont.1)

m/e 95				
	P/m* (95---41)	P/m* (95---55)	P/m* (95---67)	P/m* (95---81)
I	(9,5±3)x10 ⁴ (?)	(4,2±0,4)x10 ³ (100)	(3,70±0,03)x10 ² (75)	(5±2)x10 ⁴ (?)
II	>5x10 ⁵ (?)	(1,8±0,5)x10 ³ (100)	(1,60±0,02)x10 ² (75)	(5±2,5)x10 ³ (50)
III	(3±1)x10 ⁴ (150)	(1,92±0,05)x10 ³ (100)	(1,19±0,01)x10 ² (75)	(8±1)x10 ³ (50)
m/e 109				
	P/m* (107---81)		P/m* (109---67)	P/m* (109---55)
I	(2±1)x10 ³ (75)	IV	(3,0±0,4)x10 ² (100)	(5,67±0,06)(75)
II	(1,0±0,3)x10 ³ (75)	V	(2,5±0,4)x10 ² (100)	(5,76±0,04)(75)
III	(5,5±1)x10 ² (75)			
m/e 123				
	P/m* (123---55)	P/m* (123---67)	P/m* (123---81)	P/m* (123---95)
I	(1,30±0,6)x10 ⁴ (125)	(2,5±1)x10 ⁴ (?)	(4,4±0,2)x10 ² (75)	(1,60±0,03)x10 ² (75)
II	(4,5±2)x10 ³ (125)	(2,0±1)x10 ⁴ (?)	(2,8±0,1)x10 ² (75)	(4,7±2,5)x10 ³ (50)
III	(7,0±0,2)x10 ² (125)	(1,8±0,6)x10 ⁴ (100)	(9,58±0,06)x10(75)	(3,2±0,3)x10(75)

Tabla 10 (cont.2)

m/e 95					
m^*/m^*					
I	$(2,5 \pm 1) \times 10^2$	$11,5 \pm 1$	1	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^2$	
II	30	11 ± 2	1	30 ± 15	
III	$(2,5 \pm 1) \times 10^2$	16 ± 4	1	67 ± 8	
m/e 109					
m^*/m^*					
	$P/m^*(109---51)$	m^*/m^*			
I	$(4,5 \pm 1) \times 10^2 (50)$	$(5,1 \pm 0,7) \times 10^2$	1	80 ± 20	
II	$(3,5 \pm 1) \times 10^2 (50)$	$(4,3 \pm 0,7) \times 10^2$	1	60 ± 20	
m/e 123					
m^*/m^*					
	$P/m^*(123---106)$	m^*/m^*			
I	6×10^3	8 ± 4	$(2 \pm 1) \times 10^2$	$2,7 \pm 0,1$	1 40
II	$(4,7 \pm 2,5) \times 10^3 (50)$	20 ± 10	$(1 \pm 0,5) \times 10^2$	$1,23 \pm 0,04$	1 20 ± 10
III	$(6,3 \pm 3,2) \times 10^3 (50)$	22 ± 16	$(5,5 \pm 2) \times 10^2$	$2,98 \pm 0,01$	1 $(2 \pm 1) \times 10^2$

Table 10 (cont.3)

	m/e 242			
	P/m* (242---109)			
IV	$(3,5 \pm 0,3) \times 10^2 (125)$			
V	$(4,7 \pm 0,4) \times 10 (123)$			
	m/e 256			
	P/m* (256---106)	P/m* (256---123)	m*/m*	
I	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^3 (125)$	$(19,5 \pm 0,7) \times 10 (100)$	9 \pm 5	1
II	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^2 (125)$	$(8,2 \pm 0,1) \times 10 (100)$	2,9 \pm 0,1	1
III	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^3 (125)$	$(18,4 \pm 0,1) \times 10 (100)$	6,5 \pm 3	1

Discusión de los resultados.

Comparando las tablas 8 y 9 con las correspondientes a los triflatos de canfenilo-1 y canfenilo-4 (12) se llega a la conclusión de que los iones metastables de igual fórmula molecular dan lugar al mismo número y tipo de fragmentaciones, dentro del límite de error en la asignación de precursores. Las únicas excepciones parecen consistir en la ausencia de las transiciones 95---41, 109---41 y 81---55 en el caso de los triflatos de canfenilo-1 y canfenilo-4, apareciendo en su lugar las 106(0,107)---91 y 83---55; la fragmentación 95---41 puede considerarse como compuesta de 95---67---41, ambas presentes en todos los productos.

Los iones m/e 109 (M-Tf) y 123 (M-Tf) desempeñan un papel fundamental en los diagramas de fragmentación (ver Tablas 8

y 9, 6 y 7 y 8, 9, 10 respectivamente), al ser precursoras de casi todos los demás iones fragmento. Los valores de las relaciones I/m , m/m y anchura a altura media (Tabla 10) correspondientes a sus transiciones metastables son bastante independientes de su origen, con discrepancias incluso inferiores a las encontradas para los iones hidrocarbonados, como el m/e 67, de los cuales se sabe que se isomerizan de un modo prácticamente total (15).

De acuerdo con los criterios de identidad anteriormente expuestos, puede concluirse que los iones metastables fragmento presentan estructuras (o mezclas de estructuras) independientes de su origen y de que contengan o no heteroátomos. En cuanto a los iones moleculares, ni el número ni la especificidad de sus transiciones metastables (Tablas 8 y 9) permiten afirmar la presencia de isomerizaciones olefínicas análogas a las observadas en los hidrocarburos olefínicos (18).

Estas conclusiones pueden extenderse también a los iones inestables (que fragmentan en la fuente iónica), dada la similitud de los espectros de masas de los distintos isómeros (Tabla 6); también en éste caso pueden explicarse las diferencias entre ellos, como resultantes de diferencia de energía interna de iones de igual fórmula molecular y estructura.

Comparando los espectros normales de I, II, y III (Tabla 6), se puede apreciar que los de I y II presentan un mayor grado de semejanza; ésta situación puede explicarse teniendo en cuenta que ambos presentan un sistema conjugado de dobles enlaces, lo cual es de esperar que repercuta en una similitud de la

distribución de energías internas de los iones moleculares.

Condiciones experimentales.

Los espectros de masas normales y de metastables, así como la determinación de masas iónicas exactas, se realizaron en un aparato Varian-Mat 711, empleando las siguientes condiciones:

Temperatura de la fuente : 175°C.

Sistema de inyección indirecta (EMI) calentado a 100°C.

Energía electrónica : 100 eV (0,8 mA).

Poder de resolución : aprox. 600 (10% V).

En el registro de metastables, el potencial de aceleración se barrió en el intervalo máximo de 2000-8000 V; debido a ello no se pudieron observar las posibles transiciones $m_1 \rightarrow m_2$, siendo $m_2 = 1/4 m_1$.

En todos los compuestos, los potenciales dentro de la fuente iónica se registraron a máxima intensidad del pico a m/e 41 (a 2040 V de potencial de aceleración) sin posterior retoque; se sacrificó así parte de la intensidad de la señal de cada metastable, en favor de una mayor reproducibilidad.

Con objeto de eliminar en lo posible los procesos de fragmentación inducida por colisión (16), la presión en el analizador se mantuvo en todos los casos por debajo de 10^{-8} Torr.

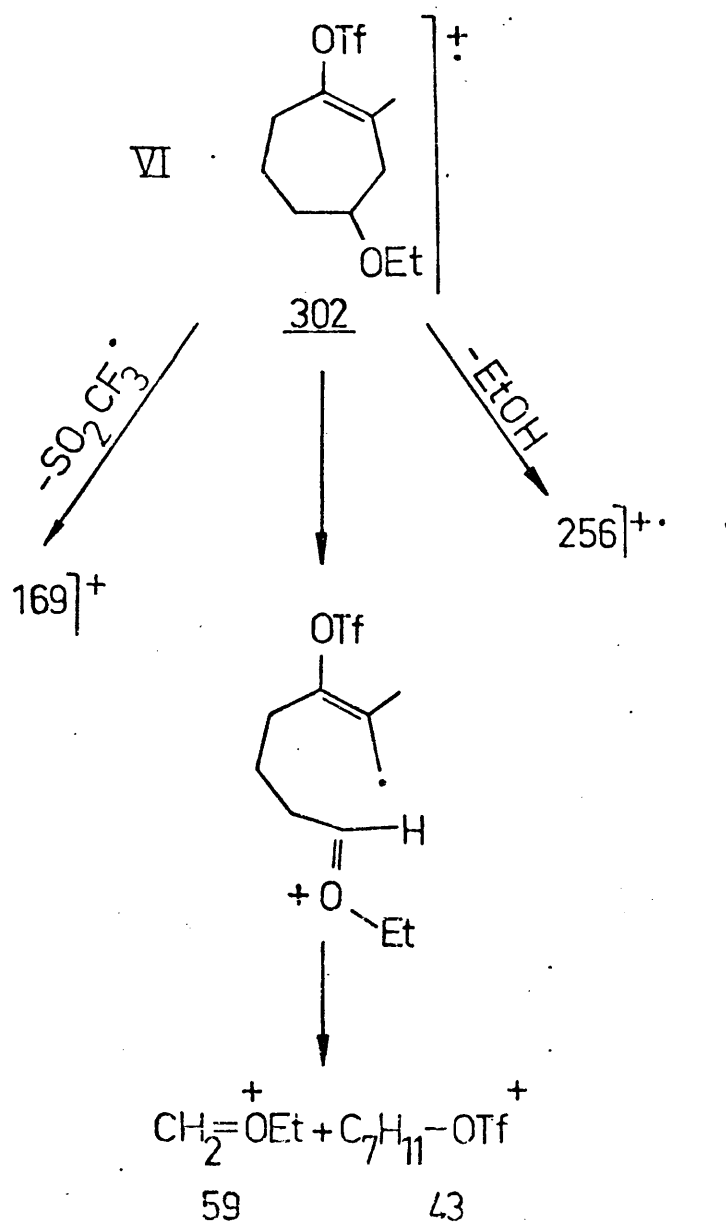
Los espectros de masas de los triflatos I a V se encuentran al final de éste capítulo con las siglas M-1 a M-5 respectivamente.

Espectros de masas de otros productos.

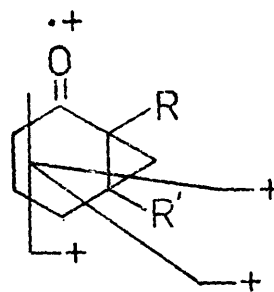
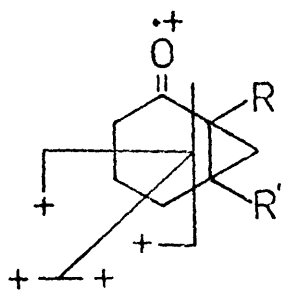
Los espectros de masas de los productos VI a IX se exponen más adelante con las siglas M-6 a M-9 respectivamente.

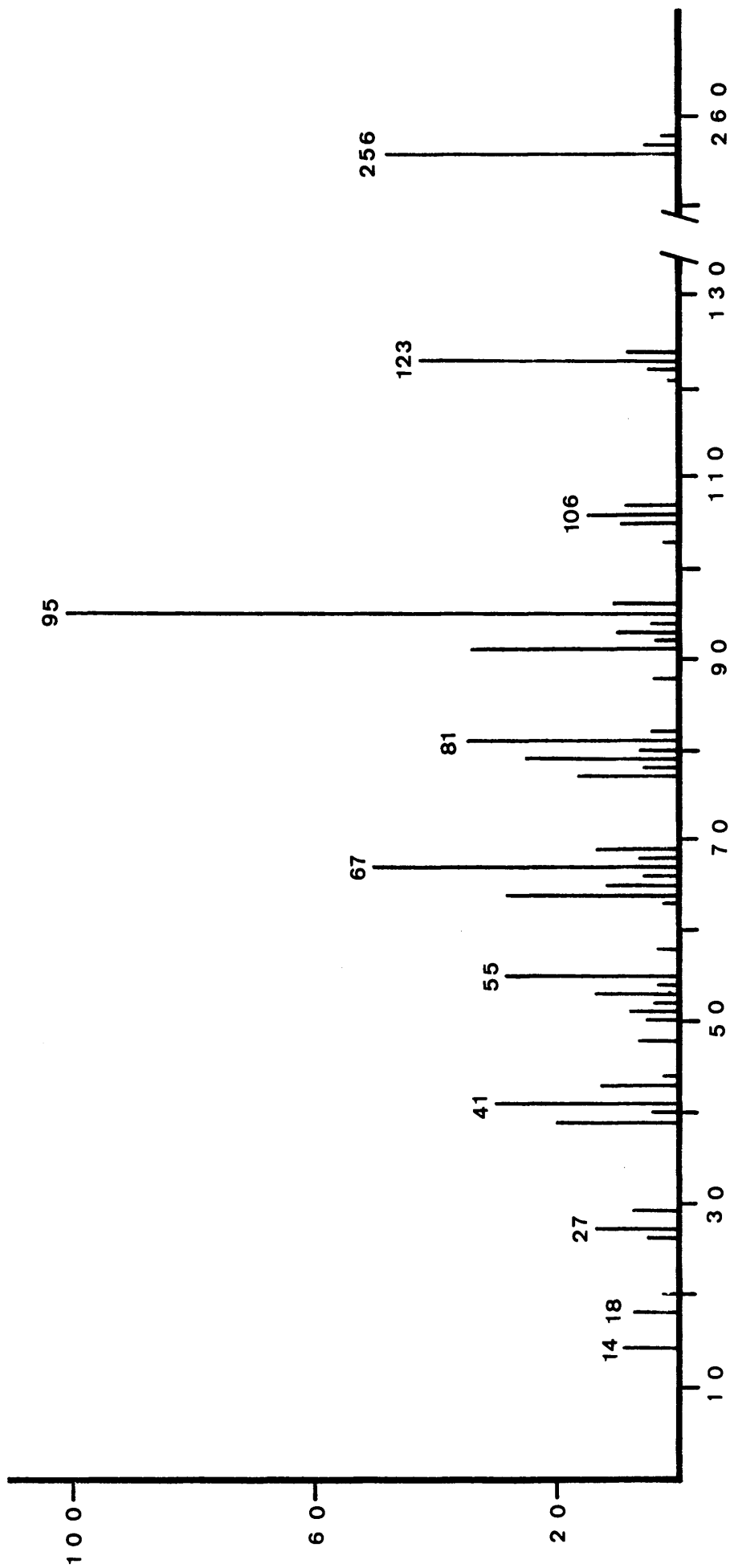
Las fragmentaciones que experimenta VI vienen determinadas por la ionización de los grupos -OEt y -OTf; a la vista del espectro se observa que M^+ sufre fragmentaciones más intensas debido al grupo -OEt.

VI pierde etanol para dar 256, etoximetileno para dar los 243 y 59 (dependiendo de que fragmento de la molécula retiene la carga positiva da uno u otro pico) y radical trifluorometilo para dar el pico a 169.

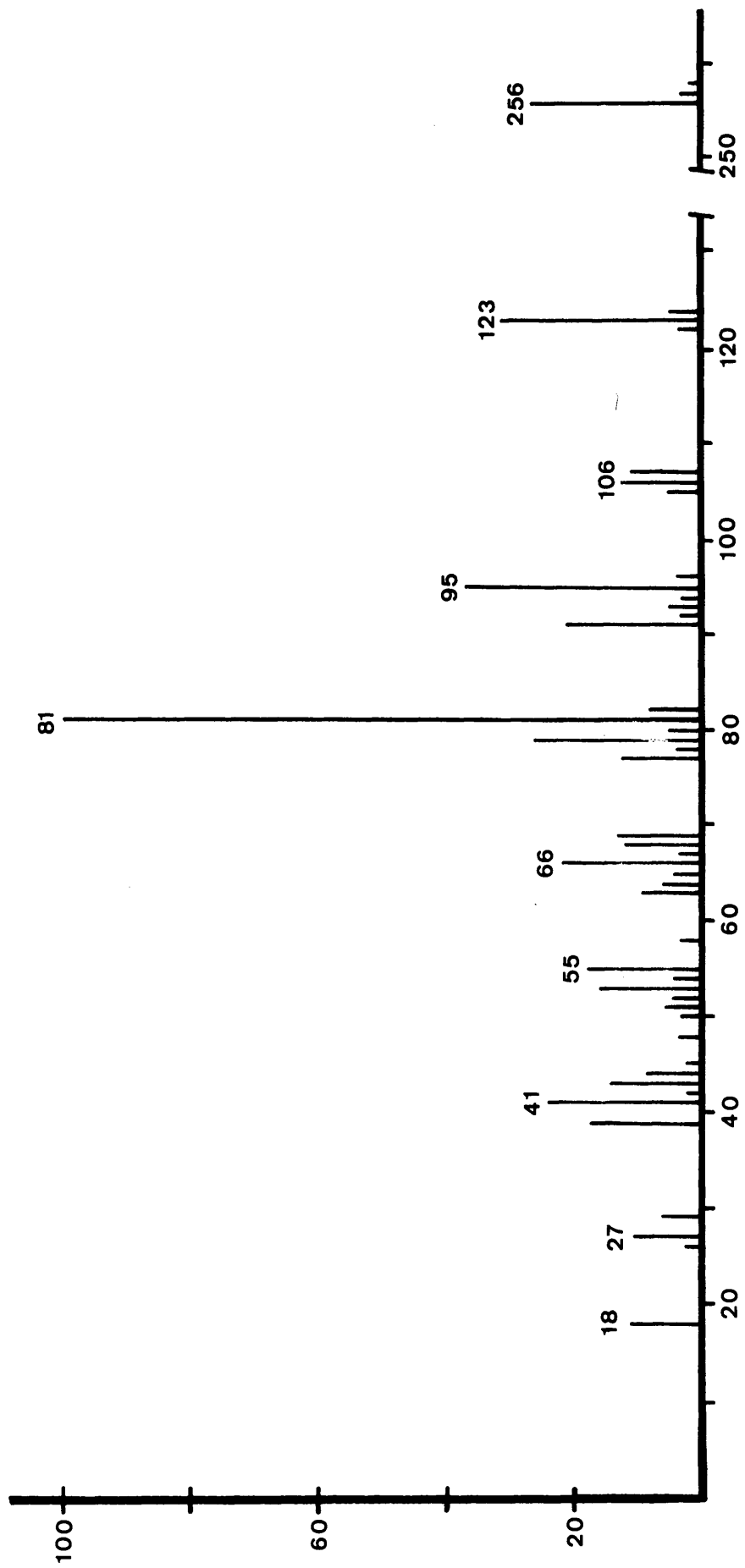


Los espectros de los productos VII, VIII y IX se en_____
 encuentran descritos en la bibliografía (19), por lo que tan sólo
 nos limitaremos a mencionar esquemáticamente sus fragmentaciones
 principales.

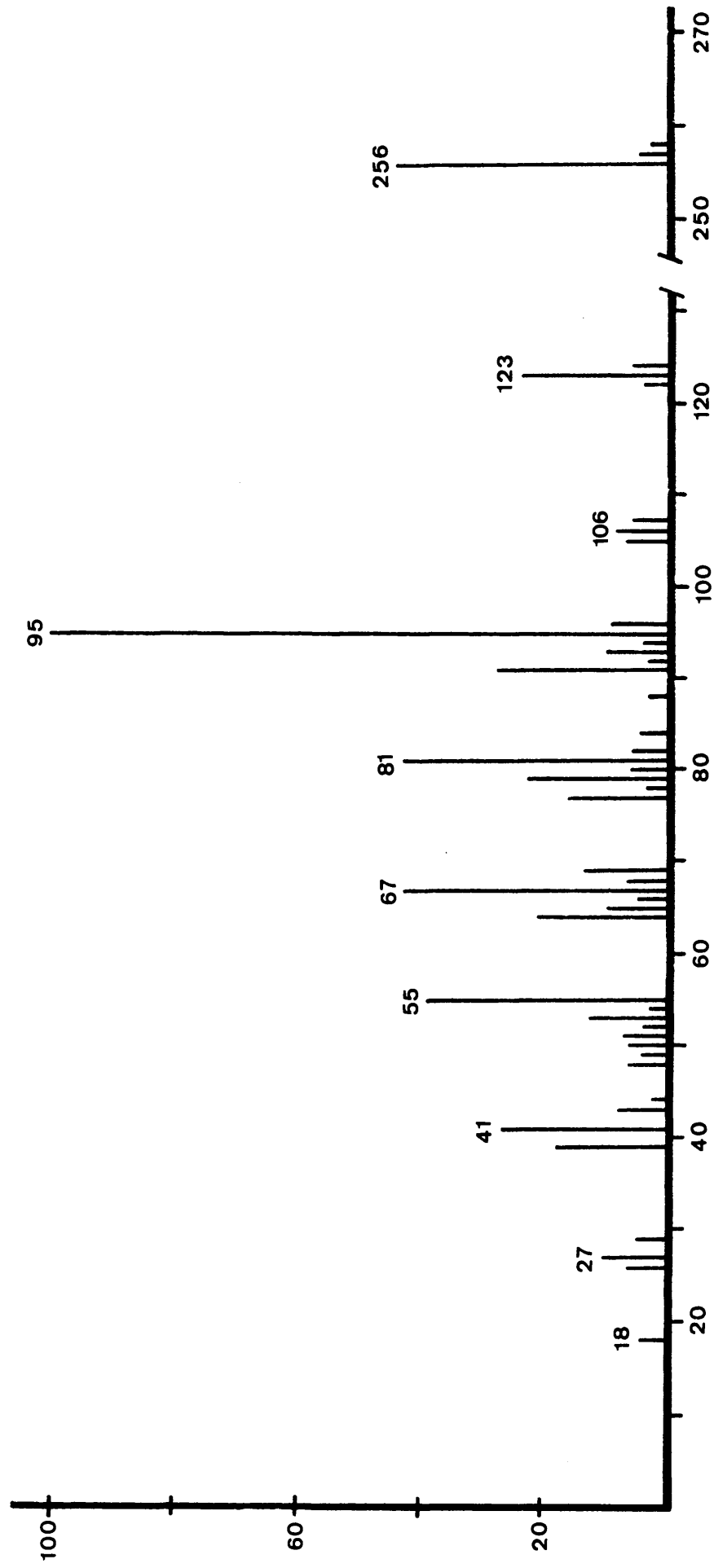




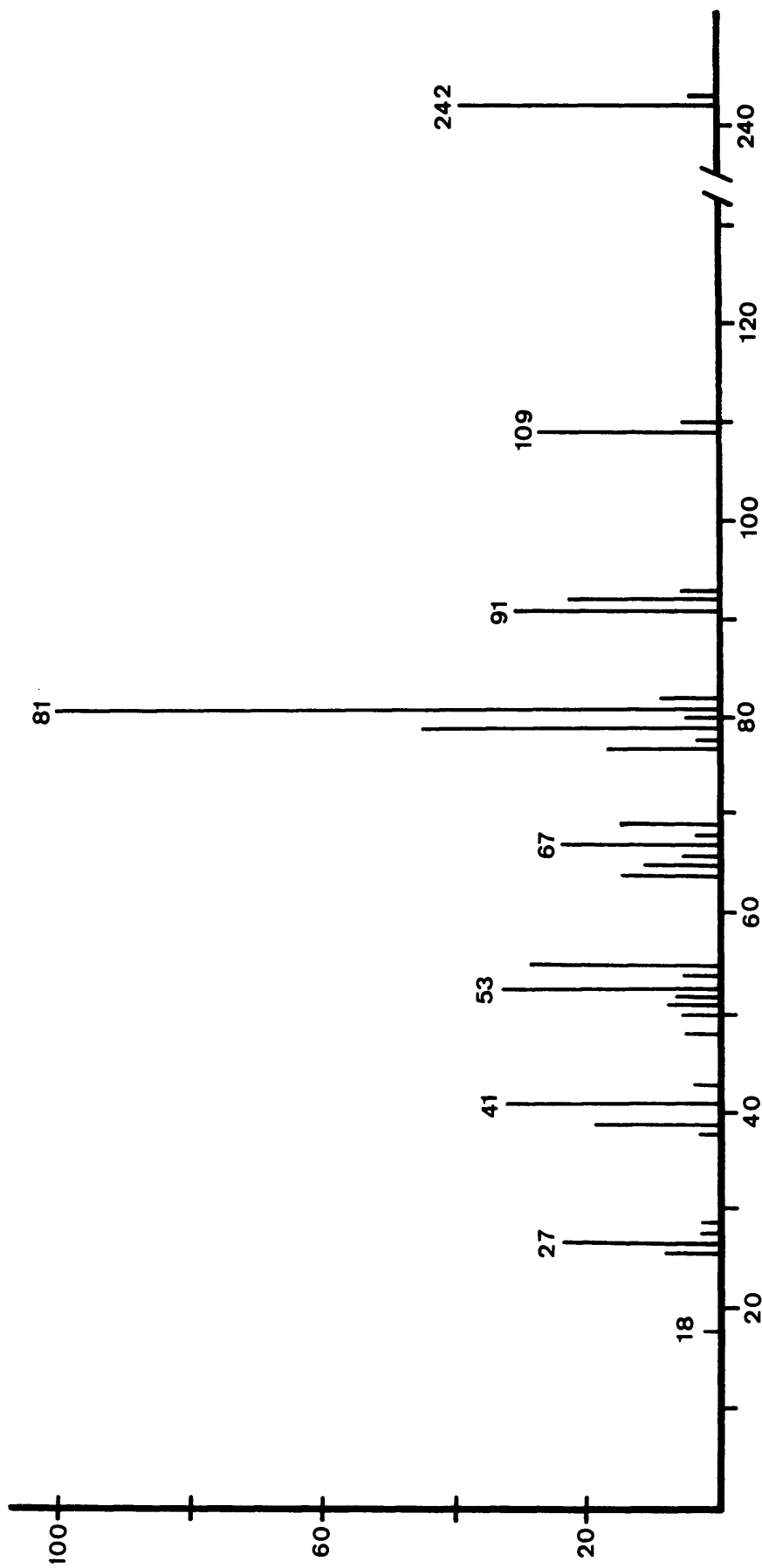
M-1



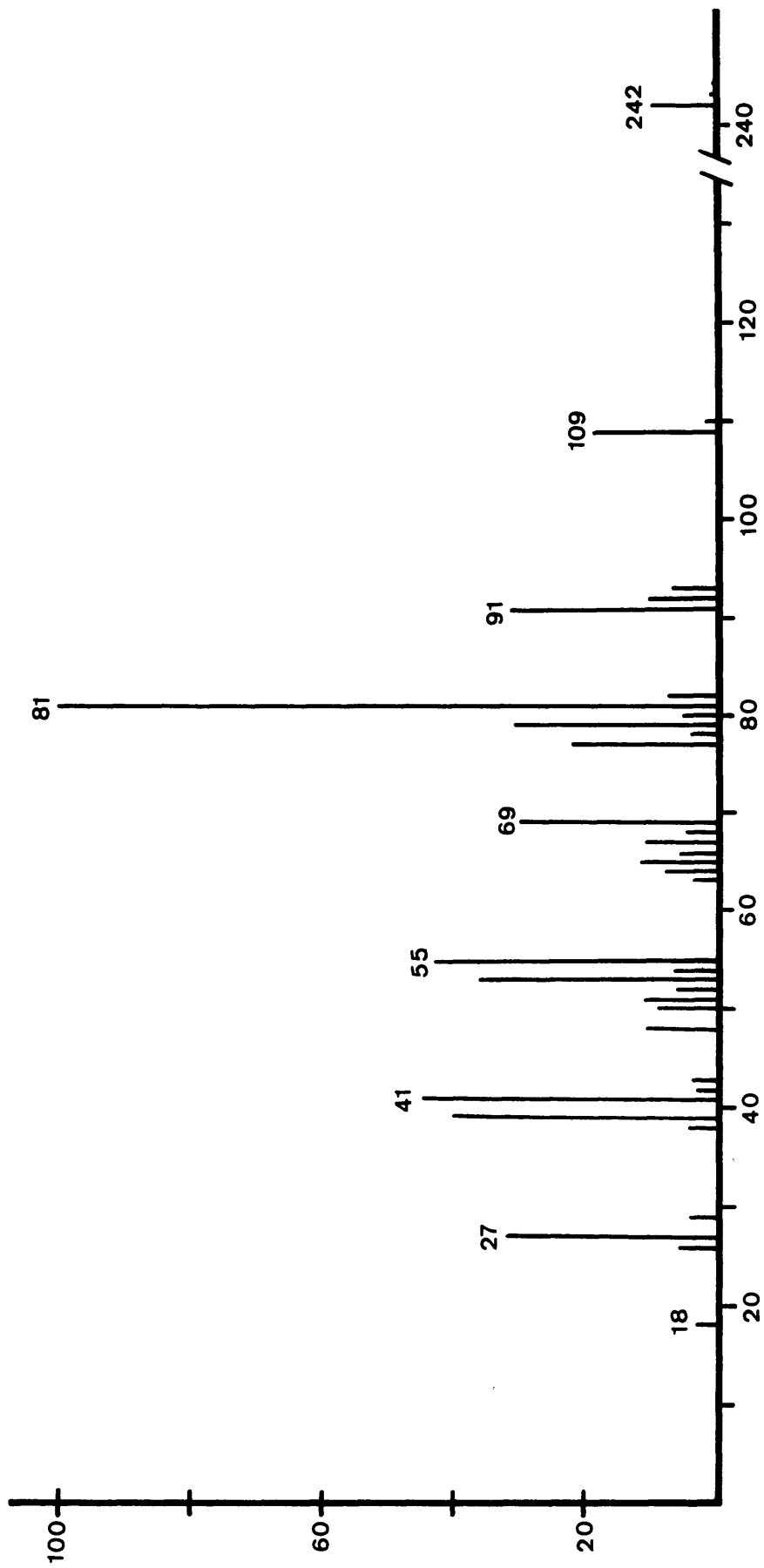
M-2



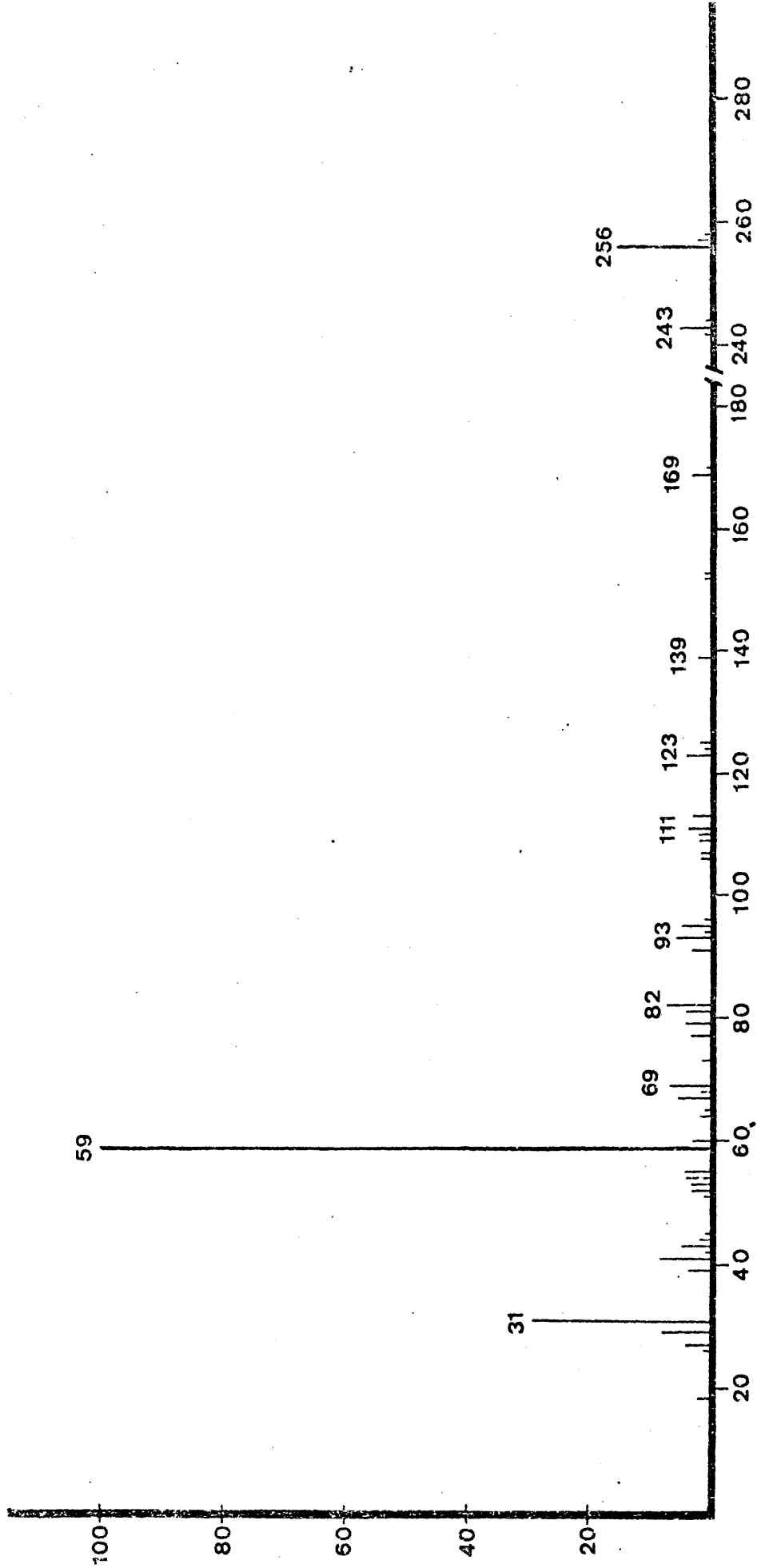
M-3



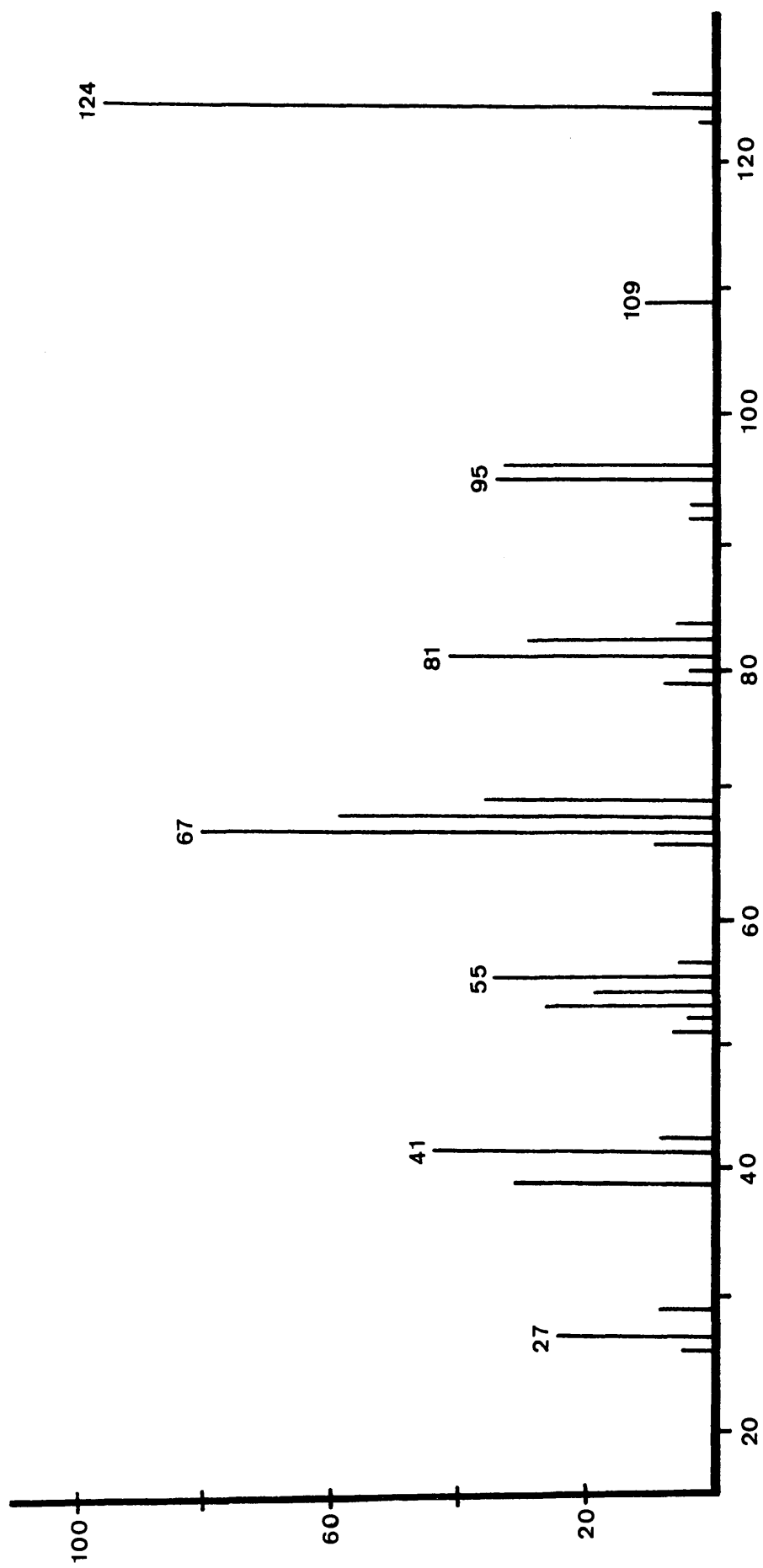
M-4



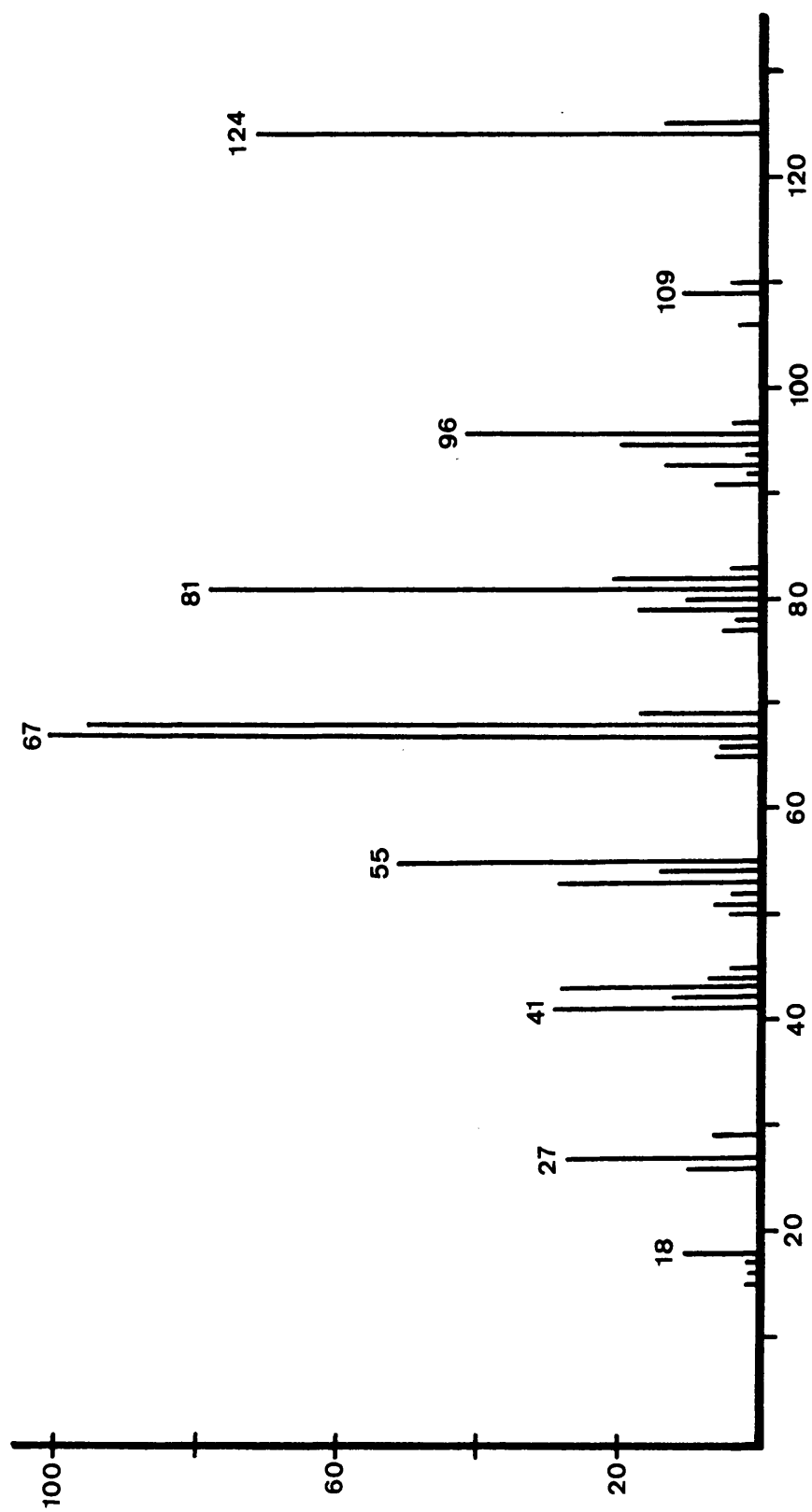
M-5



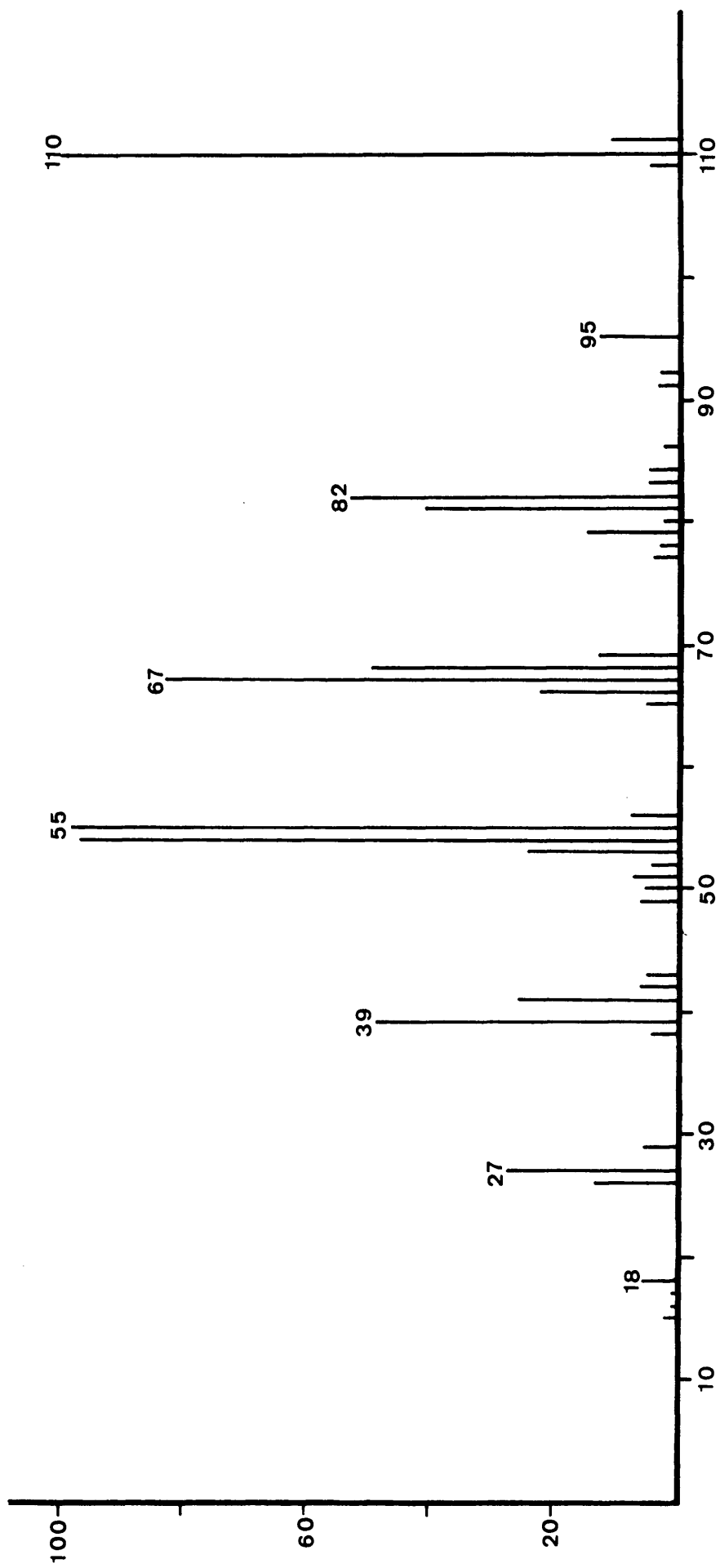
M-6



M-7



M-8



N-9

IV.5.- Bibliografía.

- (1) Lamparter E. y Hanack M.
Chem.Ber., 106, 3216-3222 (1973)
- (2) Bahurel Y., Collonges F., Menet A., Pautet F., Poncet A. y Descotes G.
Bull.Soc.Chim.Fr., 1971, (6), 2203-8
- (3) Sobolev E.V. y Aleksanyan V.T.
Zh.Strukt.Khim., 4 (2), 189-93 (1963)
- (4) Wiberly y Bunce.
Analyt.Chem., 24, 623 (1952)
- (5) Mohrbacher y Cromwell.
J.Am.Chem.Soc., 79, 401 (1957)
- (6) Dauben W.G. y Berezin G.H.
J.Am.Chem.Soc., 89, 3449 (1967)
- (7) Bahurel Y., Menet A., Patet F., Poncet A. y Descotes G.
Bull.Soc.Chim.Fr., 1971, (6), 2215-22
- (8) Roads S.J. y Brandenburg C.F.
J.Am.Chem.Soc., 93 (22), 5805-13 (1971)
- (9) Dauben W.G., Schutte L., Wolf R.E. y Deviny E.J.
J.Org.Chem., 34 (9), 2512-16 (1969)
- (10) Heap N. y Whitham G.H.
J.Chem.Soc., (B) 164 (1966)

- (11) Dauben W.G., Shaffer G.W. y Deviny E.J.
J. Am. Chem. Soc., 92 (21), 6273-81 (1970)
- (12) Jennings K.R.
J. Chem. Phys., 43, 4176 (1965)
- (13) García Martínez A., Gómez Marín N., Hanack M. y Pérez-Osso
rio R.
An. Quim., 72, 670 (1976)
- (14) Levsen K.
Tetrahedron, 31, 241 (1975)
- (15) Levsen K. y Heimbrecht J.
Org. Mass. Spectrom., 12, 131 (1977)
- (16) Cooks R.G., Berymen J.H., Caprioli R.M. y Lester G.R.
"Metastable ions" (p. 183 y siguientes). Elsevier. Amster_
dam, 1973.
- (17) Smith G.A. y Williams D.H.
J. Chem. Soc., (B), 1529 (1970)
- (18) Morgan R.P. y Derrick P.J.
Org. Mass. Spectrom., 10, 563 (1975)
- (19) Dauben W.G. et al.
Org. Mass. Spectrom., 3, 1 (1970)

CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES.

1a) La reacción entre la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2, 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 y 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con anhídrido trifluormetanosulfónico, tiene lugar en un proceso controlado cinéticamente, cuyos productos de reacción pueden predecirse según el principio de Curtin-Hamett.

2a) El cálculo teórico de la reactividad electrófila del catión homoalilo asimétrico, indica que la posición C₄ del mismo es la más favorecida respecto del ataque por parte de reactivos nucleófilos.

3a) La reacción entre la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2, 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 y 6-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 con anhídrido trifluormetanosulfónico, y en general la solvolisis de ciclopropilderivados, transcurre a través de cationes ciclopropilcarbinilo asimétricos (semejantes a biciclobutenio) y homoalilo asimétricos, intermedios que están en equilibrio entre sí. Los primeros explican mejor la formación de derivados ciclopropilmetílicos en procesos de control cinético, mientras que los segundos explican mejor los resultados obtenidos en condiciones de control termodinámico.

4a) La reacción de la biciclo-(4,1,0)-heptanona-2, en cloruro de metileno, a temperatura ambiente y presencia de carbonato sódico anhidro como base, conduce a una mezcla de los triflatos de 1,3-cicloheptadienilo-1 y 1,3-cicloheptadienilo-2; en idénticas condiciones, la 1-metilbiciclo-(4,1,0)-heptanona-2 da lugar a una mezcla de los triflatos de 2-metil-1,3-ciclohepta

dienilo-1 y 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1; por su parte, la 6-metilbicyclo-(4,1,0)-heptanona-2, proporciona exclusivamente el triflato de 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1.

5a) La solvolisis del triflato de 1,3-cicloheptadienilo-1 en MeOH/H₂O (60/40), a 100°C, durante 48h., utilizando trietilamina como base en una relación molar de 2/1, conduce a cicloheptenona-4 como producto principal de solvolisis. Su formación se explica como debida a la isomerización del triflato de 1,3-cicloheptadienilo-1 a triflato de 1,4-cicloheptadienilo-1, isomerización que debe transcurrir a mayor velocidad que la de su solvolisis.

6a) La solvolisis del triflato de 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1 en idénticas condiciones a las de (5), conduce principalmente a una mezcla de 2-metilcicloheptenona-3 y 2-metilcicloheptenona-4, en una proporción relativa de 1/4 respectivamente. La 2-metilcicloheptenona-4 es el producto primario de solvolisis, el cual, por isomerización en el medio solvolítico da lugar a la 2-metilcicloheptenona-3.

7a) La solvolisis del triflato de 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, da lugar a una mezcla de 4-metilcicloheptenona-3 y 4-metilcicloheptenona-4, como productos principales, en una proporción relativa de 24/1. La formación, en pequeña proporción, de la 4-metilcicloheptenona-4 tiene lugar por isomerización, en el medio solvolítico, de la 4-metilcicloheptenona-3 (producto primario de solvolisis).

8a) Los experimentos de solvolisis realizados con el triflato de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, muestran que tanto

la naturaleza, como la proporción de los productos de solvolisis, cambian al variar la relación molar base/triflato. Cuando la relación molar es de 2 ó 0, se obtiene la 2-metilcicloheptenona-2, como producto principal, mientras que cuando es igual a 1 se obtiene una mezcla de 2-metilcicloheptenona-2 y 2-metilcicloheptenona-3 respectivamente. Esta diferencia de comportamiento se debe a que tanto en medio ácido como en medio alcalino, la 2-metilcicloheptenona-3 (producto primario de la solvolisis) se isomeriza a 2-metilcicloheptenona-2, ya que esta es termodinámicamente más estable debido a que el doble enlace presenta mayor sustitución y, además, está conjugado con un grupo carbonilo.

9a) La hidrogenación catalítica del triflato de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1 en etanol como disolvente, a presión atmosférica, temperatura ambiente y Ni Raney como catalizador, conduce al producto correspondiente a la adición nucleófila, tipo Michael, de etanol y consistente en el triflato de 2-metil-4-etoxi-cicloheptenilo-1, como producto mayoritario. Este hecho se debe a la polarización del doble enlace $\Delta^{3,4}$, causada por la compensación de carga positiva sobre el átomo de azufre del grupo triflilmetilideno ($=\text{-OTf}$), mediante un mecanismo de deslocalización homolítica. Esto indica una analogía entre los grupos triflilmetilideno y carbonilo, respecto de la adición nucleófila al doble enlace conjugado con él, analogía que también se observa en la activación de los H_γ con respecto del grupo triflilmetilideno conjugado con un doble enlace (ver 5) y en los desplazamientos químicos de los protones H_α y H_β , de ambos sistemas, en ^1H -RMN.

10a) Del estudio de los espectros de masas de los tri__

flatos de 3-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1, 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, 1,3-cicloheptadienilo-1 y 1,3-cicloheptadienilo-2, se llega a la conclusión de que los iones metastables de igual fórmula molecular, dan el mismo número y tipo de fragmentaciones, dentro del límite de error en la asignación de precursores. Los iones metastables fragmento, presentan estructuras (o mezclas de estructuras) independientes de su origen y de que contengan o no heteroátomos.

11a) Las conclusiones deducidas para los iones metastables respecto de su estructura y fragmentaciones, pueden extenderse también a los iones inestables (que fragmentan en la fuente iónica), dada la similitud de los espectros de masas de los distintos isómeros. Las diferencias entre ellos pueden explicarse, como resultantes del distinto contenido de energía interna para iones de igual fórmula molecular y estructura.

12a) Comparando los espectros de masas de los triflatos de 2-metil-1,3-cicloheptadienilo-1, 4-metil-1,3-cicloheptadienilo-1 y 2-metil-1,4-cicloheptadienilo-1, se aprecia que los de los dos primeros presentan un mayor grado de semejanza debido a que ambos presentan un sistema conjugado de dobles enlaces, lo que repercute en una similitud de la distribución de energías internas de los iones moleculares.

13a) El carbonato de plomo puede emplearse, con buenos resultados, como sustituto del carbonato de plata para la reacción de sustitución nucleófila con catálisis heterogénea de Br por OH, en bromuros de alquilo secundarios. El carbonato de plomo proporciona rendimientos similares al carbonato de plata, aventajándolo

en este y facilidad de manejo ya que, a diferencia del anterior,
no se descompone por la acción de la luz.